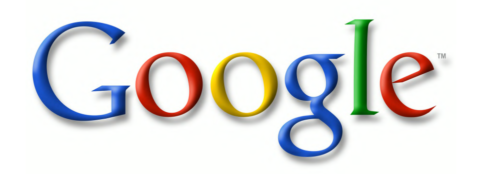


Sammlung Schubert

er.

nde.

Ban ... Professor ... 80.
„ ... lieger in
„ ... von Dr.
„ ... hnert in
„ ... Wahr- und dio- ... Hermann
„ ... Zahlen- ... 4.40.
„ ... d. Böger
„ ... Dr. Max
„ ... Gerade, ... in Straß-
„ ... Meyer in

„ XII: **Darstellende Geometrie I. Teil: Elemente der darstellenden Geometrie** von Dr. John Schröder in Hamburg. M. 5.—.
„ XIII: **Differentialgleichungen** von Prof. Dr. L. Schlesinger in Klausenburg. 2. Aufl. M. 8.—.
„ XIV: **Praxis der Gleichungen** von Prof. Dr. C. Runge in Hannover. M. 5.20.
„ XIX: **Wahrscheinlichkeits- und Ausgleichungsrechnung** von Dr. Norbert Herz in Wien. M. 8.—.
„ XX: **Versicherungsmathematik** von Dr. W. Großmann in Wien. M. 5.—.
„ XXV: **Analytische Geometrie des Raumes II. Teil: Die Flächen zweiten Grades** von Prof. Dr. Max Simon in Straßburg. M. 4.40.

Band XXVII: **Geometrische Transformationen I. Teil: Die projektiven Transformationen nebst ihren Anwendungen** von Prof. Dr. Karl Doehlemann in München. M. 10.—.

„ XXIX: **Allgemeine Theorie der Raumkurven u. Flächen I. Teil** von Prof. Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Prof. Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. Mk. 4.80.

„ XXXI: **Theorie der algebraischen Funktionen und ihrer Integrale** von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. Mk. 8.50.

„ XXXII: **Theorie und Praxis der Reihen** von Professor Dr. C. Runge in Hannover. M. 7.—.

„ XXXIV: **Liniengeometrie mit Anwendungen I. Teil** von Prof. Dr. Konrad Zindler in Innsbruck. M. 12.—.

„ XXXV: **Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: Die linearen Räume** von Prof. Dr. P. H. Schoute in Groningen. M. 10.—.

„ XXXIX: **Thermodynamik I. Teil** von Prof. Dr. W. Voigt in Göttingen. M. 10.—.

„ XL: **Mathematische Optik** von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 6.—.

„ XLI: **Theorie der Elektrizität und des Magnetismus I. Teil: Elektrostatik und Elektrokinetik** von Prof. Dr. J. Classen in Hamburg. M. 5.—.

„ XLIV: **Allgemeine Theorie der Raumkurven und Flächen II. Teil** von Prof. Dr. Victor Kommerell in Reutlingen und Professor Dr. Karl Kommerell in Heilbronn. M. 5.80.

„ XLV: **Niedere Analysis II. Teil: Funktionen, Potenzreihen, Gleichungen** von Prof. Dr. Hermann Schubert in Hamburg. M. 3.80.

„ XLVI: **Thetafunktionen u. hyperelliptische Funktionen** von Oberlehrer E. Landfriedt in Straßburg. M. 4.50.

In Vorbereitung bezw. projektiert sind:

Integralrechnung von Prof. Dr. Franz Meyer in Königsberg.
Elemente der Astronomie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.
Mathematische Geographie von Dr. Ernst Hartwig in Bamberg.
Darstellende Geometrie II. Teil: Anwendungen der darstellenden Geometrie von Prof. Erich Geyger in Kassel.
Geschichte der Mathematik von Prof. Dr. A. v. Braunmühl und Prof. Dr. S. Günther in München.
Dynamik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.
Technische Mechanik von Prof. Dr. Karl Heun in Karlsruhe.
Geodäsie von Prof. Dr. A. Galle in Potsdam.
Allgemeine Funktionentheorie von Dr. Paul Epstein in Straßburg.
Räumliche projektive Geometrie.
Geometrische Transformationen II. Teil von Prof. Dr. Karl Doehlemann in München.

Sammlung Schubert XLVIII

Thermodynamik

von

Dr. W. Voigt

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Göttingen

II. Band

II. Teil: Thermisch-chemische Umsetzungen
III. Teil: Thermisch-elektrische Umsetzungen

Mit 44 Figuren und 1 Kurventafel

Leipzig
G. J. Göschensche Verlagshandlung
1904

Spamersche Buchdruckerei, Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

II. Teil.

Thermisch-chemische Umsetzungen.

Einleitung.

I. Kapitel.

Eine Komponente in mehreren Phasen.

I. Abschnitt. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

II. Kapitel.

Mehrere Komponenten.

Zusammenstellung der im folgenden konsequent benutzten Bezeichnungen.

M, m Massen, μ Molekulargewicht, insbesondere auch Grammmolekül oder Mol, n Anzahl der Molen.

V (Gesamt-)Volumen, v Volumen der Masseneinheit, $\varrho = 1/v$ Dichte, U, u Volumenänderungen.

ϑ, τ Temperaturen in Centigraden, erstere auf den absoluten, letztere auf einen beliebigen, z. B. den Celsiusschen Nullpunkt bezogen.

p allseitig gleicher Druck.

E Energie eines (insbesondere ruhenden) Systems, ε diejenige der Massen-, ε' der Volumeneinheit.

d, δ Differentiations-, resp. Variationszeichen.

$\bar{d}$, $\bar{\delta}$ Diminutivzeichen.

dk Raum-, do Flächen-, ds Linien-, dq Querschnittselement.

A und $\bar{d}A$ zugeführte endliche und unendlich kleine Arbeit, α und $\bar{d}\alpha$ bei Reduktion auf die Massen-, α' und $\bar{d}\alpha'$ bei Reduktion auf die Volumeneinheit.

J mechanisches Wärmeäquivalent.

Ω und $\bar{d}\Omega$ zugeführte endliche und unendlich kleine Wärmemenge in mechanischem Maße, ω und $\bar{d}\omega$ bei Reduktion auf die Massen-, ω' und $\bar{d}\omega'$ bei Reduktion auf die Volumeneinheit.

H Entropie eines Systems, η der Massen-, η' der Volumeneinheit.

c spezifische Wärme in kalorischem, γ (gelegentlich auch Γ oder $\mathfrak{c}$) in mechanischem Maße, γ' bei Reduktion auf die Volumeneinheit; γ_x spezifische Wärme bei konstant gehaltener Variabeln x, somit γ_p bei konstantem Druck, γ_v bei konstantem Volumen.

l latente Wärme in kalorischem, λ, Λ in mechanischem Maße.

Ξ und Z erstes und zweites thermodynamisches Potential, ξ und ζ bezogen auf die Massen, ξ' und ζ' bezogen auf die Volumeneinheit.

B (gelegentlich auch $\mathfrak{b}$ oder b) die Konstante des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes, $R = B\mu$ die Gaskonstante.

Obere Indizes charakterisieren im II. Teil die Phasen (speziell (s), (f), (d) die starre, flüssige, dampfförmige), untere die Komponenten.

$G(p, \vartheta) = 0$ ist die Gleichung der Grenzkurve zwischen den Bereichen zweier Phasen in der $p\vartheta$-Ebene.

$q = m_1/m_2$, $r = m_2/m_1$ Mischungsverhältnisse zweier Komponenten.

$c_h = m_h/\Sigma m_j$, die Summe über alle Komponenten einer Phase genommen, die (Massen-)Konzentration der Komponente (h).

$k_h = n_h/\Sigma n_j$ die molekulare Konzentration der Komponente (h).

$K(X, Y, Z)$ resp. $R(A, B, C)$ elektrische resp. magnetische Feldstärke mit ihren Komponenten. L Linienintegral von K, elektromotorische Kraft.

Φ, φ elektrisches Potential und elektrische Potentialfunktion; P Wert von φ auf einem Leiter.

ϱ, σ elektrische Raum- und Flächendichte.

$\mu(\alpha, \beta, \gamma)$ elektrisches (oder magnetisches) Moment der Volumeneinheit mit seinen Komponenten.

$j(j_x, j_y, j_z)$ elektrische Stromdichte mit ihren Komponenten, I Stromstärke.

Bemerkung: Formeln desselben Kapitels werden im allgemeinen bloß durch Angabe der Nummer, solche anderer Kapitel durch Angabe von Nummer und Seite zitiert.

Druckfehler.

Bd. I, S. 7, Formel 10 steht a/V statt a/V^2. S. 221, Z. 13 v. u. steht $0{,}0_2156$ und $1{,}0_24$ statt 0,156 und 1,406.

II. Teil.

Thermisch-chemische Umsetzungen.

Einleitung.

---

§ 1. Fundamentale Tatsachen.

Bringt man in ein cylindrisches Gefäß, das durch einen belasteten, aber reibungslos beweglichen Stempel abschließbar und rings von einem konstant temperierten Bad umgeben ist, ein Flüssigkeitsquantum und verkleinert die Belastung des Stempels in stetiger Weise, so wird bei einem bestimmten Drucke Verdampfung beginnen und der Stempel sich heben, während Wärme aus dem Bade entnommen wird. Setzt man die Wärmezufuhr hinreichend lange fort, so kann man die ganze Flüssigkeit zum Verdampfen bringen, so daß der Cylinder nur noch Dampf enthält.

Unterbricht man die Wärmezufuhr, etwa durch Umgeben des Cylinders mit einer adiathermanen Hülle, so hält die Verdampfung ein, und Dampf und Flüssigkeit sind nebeneinander im Gleichgewicht. Umgibt man den Cylinder wieder mit dem Bade und vergrößert die Belastung des Stempels um einen sehr kleinen Betrag, so sinkt der Stempel nieder, der Dampf kondensiert sich bei ungeänderter Temperatur und gibt dabei Wärme an das Bad ab.

Bei einer höheren Temperatur spielt sich der ganze Vorgang unter größerer, bei niedrigerer Temperatur unter geringerer Belastung des Stempels im wesentlichen in der

gleichen Weise ab; nur sind die dabei dem Bade entnommenen, resp. zugeführten Beträge an Wärme im allgemeinen verschieden.

Statt die Belastung zu variieren, kann man auch die Temperatur bei konstanter Belastung verändern. Dann tritt bei allmählicher Temperatursteigerung ein Punkt ein, wo die Verdampfung beginnt, der Stempel bei weiter konstant erhaltener Temperatur, aber andauernder Wärmezufuhr emporsteigt, innehält, wenn die Wärmezufuhr unterbrochen wird, und wieder herabsinkt, wenn die Temperatur beliebig wenig erniedrigt wird.

Ganz ebenso, wie hier in bezug auf den Übergang zwischen flüssigem und dampfförmigem Zustand beschrieben, nur teilweise schwieriger realisierbar wegen der Kleinheit oder der Größe der in Wirksamkeit zu setzenden Drucke, verhalten sich die Körper bei den Übergängen zwischen dem festen und dem dampfförmigen, resp. zwischen dem festen und dem flüssigen Aggregatzustand.

Auch in diesen Fällen gibt es bei gegebener Temperatur einen gewissen kleinsten oder größten Druck, bei gegebenem Druck eine gewisse größte oder kleinste Temperatur, mit denen die Veränderung des Aggregatzustandes einsetzt und unter Wärmeaufnahme oder -abgabe so lange andauert, bis die ganze vorhandene Substanz umgewandelt ist, während bei Unterbrechung der Wärmebewegung die beiden Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht sind.

Genau entsprechend den verschiedenen Aggregatzuständen einer Substanz verhalten sich die verschiedenen, sich nicht mischenden Modifikationen desselben Aggregatzustandes, die manche Körper, z. B. Schwefel, Phosphor, Selen annehmen können. Nur pflegen, wenn es sich um feste Zustände handelt, die Umwandlungen träger zu verlaufen, so daß die für sie charakteristischen Paare von Drucken und Temperaturen sich nicht eben scharf bestimmen lassen.

Den verschiedenen Modifikationen derselben Substanz lassen sich weiter zuordnen die, obwohl gemischten, so doch noch unverbundenen Bestandteile einer chemischen Verbindung und diese selbst. Auch hier kommt häufig der Fall vor, daß bei bestimmten Wertpaaren von Druck und Temperatur die beiden Körper (Mischung und Verbindung) miteinander im Gleichgewicht sind, bei Wärmezufuhr die

Reaktion in einer Richtung, bei Wärmeentziehung in der entgegengesetzten fortschreitet.

Etwas anders verhalten sich Systeme, welche aus einer konzentrierten Lösung und überschüssig vorhandener lösbarer Substanz (z. B. einem Salz) bestehen. Hier kann man nebeneinander Druck und Temperatur willkürlich vorschreiben und erhält für alle Wertpaare einen Gleichgewichtszustand zwischen der Lösung und der lösbaren Substanz, bei dem die Quanta beider Körper ganz bestimmte Größe besitzen.

Ähnlich verhält sich ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten in Berührung mit dem Gemisch ihrer Dämpfe. Bei einem beliebig vorgeschriebenen Wertpaar p und ϑ gibt es im allgemeinen nur eine Art der Verteilung der beiden Substanzen zwischen Dampf und Flüssigkeit. Wärmezufuhr oder -entziehung verändern in diesen beiden Fällen das Verteilungsverhältnis nur unter gleichzeitiger Änderung von Druck und Temperatur.

Die vorstehenden einfachen Beispiele sollen eine Anschauung von den Problemen geben, um die es sich im folgenden handelt. Stets unterliegen der Untersuchung Systeme aus Substanzen, die innerhalb derselben verschiedene Konstitution besitzen; zwischen den verschieden konstituierten Teilen sind Umwandlungen möglich; die Fragen gehen auf die Bedingungen, unter denen überhaupt Gleichgewicht zwischen den Teilen möglich ist, auf die Eigenschaften dieses Gleichgewichtes, auf die Aufwendungen, welche zur Überführung des Systemes aus einem Gleichgewichtszustande in einen andern nötig sind. Die Grundzüge der allgemeinen Theorie aller dieser Vorgänge verdankt man Gibbs[1]); einzelne Probleme sind nach teilweise modifizierter Methode besonders von Planck[2]), Duhem[3]), Riecke[4]) und Nernst[5]) durchgeführt.

---

[1]) Gibbs, Übersetzung und Zusammenstellung der betr. Abhandlungen in: Thermodynamische Studien, Leipzig 1892.

[2]) Planck, Zusammenfassende Darstellung in: Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897.

[3]) Duhem, Le Potentiel thermodynamique etc. Paris 1886. Travaux et Mémoires des Facultés de Lille von 1891 ab.

[4]) Riecke, Gött. Nachr. von 1890 ab.

[5]) Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. Stuttgart 1903.

§ 2. Die thermodynamischen Grundgleichungen.

Die Grundlage für die folgende theoretische Behandlung der geschilderten Probleme bilden die im letzten Abschnitt des ersten Bandes abgeleiteten Formeln, nach denen im Falle des Gleichgewichtes eines beliebigen Massensystemes bei allen virtuellen Veränderungen gilt

$$\delta E = \delta A + \delta \Omega, \tag{1}$$

dagegen für den Anfang der Bewegung aus einem Zustande der Ruhe ohne Gleichgewicht

$$dE < dA + d\Omega. \tag{2}$$

Hierin stellt E für das System die innere Energie (d. h. die Gesamtenergie nach Abzug der lebendigen Kraft etwaiger sichtbarer Bewegungen) dar; die Diminutiva δA resp. dA und $\delta\Omega$ resp. $d\Omega$ bezeichnen die zugeführte Arbeit und (mechanisch gemessene) Wärme.

Steht das System unter dem allseitig gleichen Druck p, so ist

$$\delta A = -p\delta V, \quad dA = -p dV, \tag{3}$$

unter V das Gesamtvolumen verstanden; herrscht in ihm überall die gleiche absolute Temperatur ϑ und geschieht die Wärmezufuhr in reversibler Weise, so ist

$$\delta\Omega = \vartheta\delta H, \quad d\Omega = \vartheta dH, \tag{4}$$

wobei H die Entropie des Systems bezeichnet.

Die Formeln (1) und (2) werden bei Einführung des sogenannten zweiten thermodynamischen Potentiales

$$Z = E - \vartheta H + pV \tag{5}$$

zu

$$\begin{cases} \delta Z = -H\delta\vartheta + V\delta p, \\ dZ < -Hd\vartheta + Vdp. \end{cases} \tag{6}$$

Hängt Z außer von p und ϑ noch von anderen Variabeln $x_1, x_2, \ldots x_n$ ab, die etwa für die chemische Konstitution des Systems charakteristisch sind, und wird bei allen Veränderungen des Systems Druck und Temperatur konstant gehalten, so erhält man hieraus

$$\delta_{p\vartheta} Z = 0\,, \quad d_{p\vartheta} Z < 0\,; \tag{7}$$

d. h. im Falle des stabilen Gleichgewichtes ist Z ein Minimum, im Falle des labilen ein Maximum in bezug auf die Variabeln $x_1, x_2, \ldots x_n$.

Allgemein gilt für die vollständige Änderung des thermodynamischen Potentiales bei konstant gehaltenen $x_1, \ldots x_n$ (was durch den Index x an den Differentialen von Größen, die die x_n enthalten, angedeutet werden mag) gemäß seiner Definition (5)

$$d_x Z = d_x E - \vartheta d_x H - H d\vartheta + p d_x V + V dp\,. \tag{8}$$

Nun ist bei konstanten x_n der Körper auch von konstanter Konstitution, es gilt also nach der allgemeinen Energiegleichung $dE = \bar{d}A + \bar{d}\Omega$ hier die Beziehung

$$d_x E = -p d_x V + \vartheta d_x H\,, \tag{9}$$

und die Formel (8) reduziert sich auf

$$d_x Z = -H d\vartheta + V dp\,, \tag{10}$$

woraus folgt

$$\frac{\partial Z}{\partial \vartheta} = -H, \quad \frac{\partial Z}{\partial p} = V, \tag{11}$$

und somit auch

$$\frac{\partial H}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial \vartheta}. \tag{12}$$

Diese Beziehungen setzen natürlich das spezielle benutzte System Unabhängiger $p, \vartheta, x_1, x_2, \ldots x_n$ voraus.

Bildet man die Differentialquotienten (11) für zwei verschiedene Zustände (1) und (2), so geben ihre Differenzen

$$\begin{gathered} \left(\frac{\partial Z}{\partial \vartheta}\right)_2 - \left(\frac{\partial Z}{\partial \vartheta}\right)_1 = -(H_2 - H_1)\,, \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_2 - \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_1 = V_2 - V_1\,, \end{gathered} \tag{13}$$

d. h., sie bestimmen die Entropie- und die Volumenänderung bei dem Übergang aus dem Zustand (1) in den Zustand (2).

Findet dieser Übergang insbesondere bei konstanter Temperatur und auf umkehrbare Weise statt, so ergibt sich wegen $\bar{d}\Omega = \vartheta dH$

$$(14)\qquad \begin{aligned}\left(\frac{\partial Z}{\partial \vartheta}\right)_2-\left(\frac{\partial Z}{\partial \vartheta}\right)_1&=-\frac{\Omega_{12}}{\vartheta},\\ \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_2-\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_1&=V_{12},\end{aligned}$$

unter Ω_{12} die den Übergang begleitende Wärmeaufnahme, unter V_{12} die entsprechende Volumenvergrößerung des Systemes verstanden.

Ferner ist nach (5)

$$(15)\qquad d_x\left(\frac{Z}{\vartheta}\right)=\frac{d_xE+p\,d_xV+V\,dp}{\vartheta}-\frac{E+pV}{\vartheta^2}d\vartheta-d_xH,$$

oder bei Berücksichtigung der Energiegleichung

$$(16)\qquad d_x\left(\frac{Z}{\vartheta}\right)=\frac{V\,dp}{\vartheta}-\frac{E+pV}{\vartheta^2}d\vartheta;$$

dies liefert

$$(17)\qquad \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{Z}{\vartheta}\right)=\frac{V}{\vartheta},$$

was mit der zweiten Formel (11) wesentlich identisch ist; außerdem aber auch

$$(18)\qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{Z}{\vartheta}\right)=-\frac{E+pV}{\vartheta^2}.$$

Wendet man diese Formel auf zwei Zustände des Systems an, die bei gleichen p und ϑ verschiedenen x_n entsprechen, so liefert sie

$$(19)\qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{Z_2-Z_1}{\vartheta}\right)=-\frac{E_2-E_1+p(V_2-V_1)}{\vartheta^2}.$$

Für jede isopiestische, d. h. bei konstantem Druck verlaufende Zustandsänderung, gleichviel ob dieselbe reversibel oder irreversibel ist, ergibt aber die Energiegleichung

$$(20)\qquad E_2-E_1=-p(V_2-V_1)+\Omega'_{12};$$

sonach folgt aus (19) für jeden derartigen Übergang zwischen Endzuständen gleicher Temperatur

$$(21)\qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{Z_2-Z_1}{\vartheta}\right)=-\frac{\Omega'_{12}}{\vartheta^2}.$$

Die Formeln (14^1) und (21) beziehen sich zunächst sowohl auf verschiedene Endzustände, wie auch auf verschiedenartige Umwandlungen zwischen denselben. Man kann erstere übereinstimmend machen, wenn man, wie in (21) so auch in (14^1), die p im Anfangs- und Endzustand einander gleich annimmt. Schreibt man dann noch (21)

$$\frac{\partial (Z_2 - Z_1)}{\partial \vartheta} - \frac{Z_2 - Z_1}{\vartheta} = - \frac{\Omega'_{12}}{\vartheta},$$

so unterscheidet sich dies von (14^1) nur durch das zweite Glied auf der linken Seite. Hieraus folgt, daß für umkehrbare Umwandlungen die Differenz $Z_2 - Z_1$ gleich Null, die Potentiale Z für die beiden Zustände also gleich sein müssen.

Um von diesem Resultat sogleich eine Anwendung zu machen, betrachten wir von einer homogenen Substanz eine Masse M_1 in dem ersten, M_2 in dem zweiten Zustand. Beide Massen mögen sich bei gleichem Druck und gleicher Temperatur und somit in relativem thermischen und in mechanischem Gleichgewicht befinden. Dann ist nach dem vorstehenden die Überführung einer Masse M sowohl aus dem ersten in den zweiten Zustand, als von dem zweiten in den ersten Zustand nur dann möglich, wenn der gleichen Masse in den beiden Zuständen das gleiche thermodynamische Potential zugehört. Man wird vermuten dürfen, daß der Zustand, in welchem zwischen zwei in mechanisch-thermischem Gleichgewicht befindlichen Modifikationen derselben Substanz Umwandlungen in beiden Richtungen möglich sind, dem chemischen Gleichgewicht entspricht, und demgemäß schließen, daß das chemische Gleichgewicht in diesem Falle gebunden ist an die Gleichheit der Potentiale gleicher Massen der beiden Modifikationen. Dies wird sich in der Tat unten bestätigen. —

Die vorstehenden Formeln beziehen sich durchaus auf die im vorigen Paragraphen geschilderten Umstände der Beobachtungen: Druck und Temperatur sind als direkt vorgeschrieben gedacht. Das entspricht in der Tat der am meisten benutzten Anordnung des Experimentes. Indessen kommen doch auch Fälle vor, wo neben der Temperatur nicht der Druck, sondern das Volumen vorgeschrieben, z. B. bei Veränderungen konstant erhalten wird. Hier bietet das Bd. I, S. 215 und 360 eingeführte erste thermo-

dynamische Potential gewisse Vorteile. Die Gleichungen (1) und (2) werden hier bei Benutzung von (3) und von der früheren Bezeichnung,

$$E - \vartheta H = \Xi \tag{22}$$

zu

$$\begin{cases} \delta\Xi = -H\delta\vartheta - p\delta V, \\ d\Xi < -Hd\vartheta - pdV. \end{cases} \tag{23}$$

Es gilt also bei konstant gehaltener Temperatur und bei konstant gehaltenem Volumen für den Zustand des Gleichgewichtes und für den Anfang der Bewegung

$$\delta_{\vartheta V}\Xi = 0, \quad d_{\vartheta V}\Xi < 0. \tag{24}$$

Ferner entspricht der Formel (8) die Beziehung

$$d_x\Xi = d_xE - \vartheta d_xH - Hd\vartheta, \tag{25}$$

und die Heranziehung von (9) liefert

$$d_x\Xi = -Hd\vartheta - pdV, \tag{26}$$

also

$$\frac{\partial\Xi}{\partial\vartheta} = -H, \quad \frac{\partial\Xi}{\partial V} = -p. \tag{27}$$

Für umkehrbare Veränderungen bei konstantem ϑ wird somit analog zu (14)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\vartheta}\right)_2 - \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\vartheta}\right)_1 &= -\frac{\Omega_{12}}{\vartheta}, \\ \left(\frac{\partial\Xi}{\partial V}\right)_2 - \left(\frac{\partial\Xi}{\partial V}\right)_1 &= -p_{12}, \end{aligned} \tag{28}$$

wobei Ω_{12} die nötige Wärmeaufnahme, p_{12} die Druckänderung bei der Umwandlung bezeichnet.

Ferner gilt analog zu (18)

$$\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\frac{\Xi}{\vartheta}\right) = -\frac{E}{\vartheta^2}, \tag{29}$$

und die Energiegleichung liefert bei konstantem Volumen, gleichviel ob der Vorgang reversibel oder irreversibel ist,

$$E_2 - E_1 = \Omega'_{12}, \tag{30}$$

so daß in Analogie zu (20) resultiert

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\Xi_2 - \Xi_1}{\vartheta}\right) = -\frac{\Omega'_{12}}{\vartheta^2}. \tag{31}$$

Man erkennt, daß die Verwertung des ersten thermodynamischen Potentiales Ξ genau auf dieselbe Weise stattfinden kann, wie die des zweiten Z, das wir aus den oben angegebenen Gründen bevorzugen.

§ 3. Über die Wärmeaufnahme bei chemischen Umsetzungen.

Die Gleichungen (20) und (30) für die zu einer beliebigen, reversibeln oder irreversibeln Umwandlung nötige Wärmeaufnahme geben zu einer wichtigen Bemerkung Veranlassung. Bd. I, S. 112 ist nachdrücklich hervorgehoben, daß, wie die zu einer Zustandsänderung aufzuwendende Arbeit, so auch die zuzuführende Wärme von dem Wege abhängt, auf dem jene Änderung verläuft. Hiermit scheinen die in jenen Formeln enthaltenen Ausdrücke für Ω'_{12} im Widerspruch zu stehen, denn letztere werden durch die Differenzen von zwei Funktionen gebildet, deren eine nur vom Anfangs-, deren andere nur vom Endzustand abhängt. Zwar sind für die betreffenden Umwandlungen die Wege bis zu einem gewissen Grade vorgeschrieben, insofern bei der ersten p, bei der zweiten V konstant angenommen ist; da aber die Systeme noch von weiteren Variabeln x_h abhängen, so ist durch jene Bestimmungen der Weg der Umwandlung doch nicht eindeutig festgelegt.

Es handelt sich hier in der Tat um zwei Ausnahmefälle, die dadurch charakterisiert sind, daß die Arbeit $-p\,dV$ bei dem ersten ein vollständiges Differential ist, bei dem letzten verschwindet. Infolge hiervon können wir also den Satz aussprechen: Für ein von beliebig vielen Variabeln abhängiges System, dem Arbeit nur durch Volumenänderung bei allseitig gleichem Druck zugeführt wird, ist die für irgend eine Zustandsänderung aufzunehmende Wärmemenge dann vom Wege, insbesondere auch von den passierten Temperaturen, unabhängig, wenn diese Änderung ent-

weder bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen verläuft.

Dieser Satz ergibt die Möglichkeit, bei Umwandlungen der vorausgesetzten Art für die experimentelle Bestimmung der Wärmeaufnahme zwischen verschiedenen Umwandlungswegen den für die Beobachtung bequemsten auszuwählen. Dabei können gelegentlich Körper mit ins Spiel gesetzt werden, die dem eigentlich untersuchten System ganz fremd sind.

Um dies näher zu zeigen, schreiben wir die Gleichungen (20) und (30) unter Fortlassung der Indices an Ω_{12} in der gemeinsamen Form

$$\Omega = \Omega_2 - \Omega_1 , \tag{32}$$

wo nun die Ω_h allein von den betreffenden Endzuständen des Körpers abhängen.

Ω stellt die den Umwandlungsvorgang begleitende Wärmeaufnahme dar, $-\Omega$ die freiwerdende Wärme oder die Wärmetönung des Vorganges. Bei den irreversibeln chemischen Umwandlungen ist Ω meist negativ, es findet Wärmeentwicklung statt. Wir wollen trotzdem die Bezeichnung Ω beibehalten.

Bei Änderungen unter konstantem Druck ist $\Omega = E + pV$, bei solchen unter konstantem Volumen ist $\Omega = E$; da wir Gravitationswirkungen hier vernachlässigen, so ist in dem einen wie dem anderen Falle für ein System mehrerer nebeneinander bestehender Körper Ω gleich der Summe der betreffenden Funktionen für die einzelnen Körper und für jeden einzelnen proportional mit dessen Masse.

Sind also im ersten Zustande mehrere Körper (i), im zweiten mehrere Körper (j) vorhanden, so wird obige Formel sich schreiben

$$\Omega = \sum_j \Omega_j - \sum_i \Omega_i , \tag{33}$$

wobei die Ω_h kurz als die Wärmefunktionen der Körper (h) bezeichnet werden mögen.

Hieraus ergibt sich folgendes. Hat man für eine Reihe von n Umwandlungen, bei denen zum Teil dieselben Anfangs- oder Endprodukte auftreten, die Umwandlungswärmen bei konstantem Druck oder Volumen beobachtet, die sich allgemein durch Formeln von der Gestalt

$$\Omega_h = \sum_j \Omega_{jh} - \sum_i \Omega_{ih} , \quad h = 1, 2 \ldots n \tag{34}$$

darstellen, so kann man durch Elimination wiederholt vorkommender Wärmefunktionen Ω neue Formeln bilden, welche der vorstehenden analoge Gestalt besitzen und die Wärmeaufnahmen für andere Umwandlungen bestimmen.

Der einfachste Fall ist der, daß vier Körper *a, b, c, d* vorhanden sind, unter denen zwei durch das Zusammentreten zweier anderer entstehen, etwa nach dem Schema

$$(a)+(b)\rightarrow(c)\,,\quad (b)+(c)\rightarrow(d)\,,$$

in dem die Pfeile die Richtung des (zumeist irreversibeln) Vorganges andeuten, bei dem die Wärmeaufnahme stattfindet. Sind dann die bei diesen Vereinigungen aufgenommenen Wärmemengen Ω_α und Ω_β beobachtet, so gilt für dieselben

$$\Omega_\alpha=\Omega_c-(\Omega_a+\Omega_b)\,,\quad \Omega_\beta=\Omega_d-(\Omega_b+\Omega_c)\,. \tag{35}$$

Die Summe dieser Formeln liefert bei Elimination von Ω_c

$$\Omega_\gamma=\Omega_\alpha+\Omega_\beta=\Omega_d-(\Omega_a+2\Omega_b) \tag{36}$$

und hiermit die Wärmeaufnahme Ω_γ, welche die direkte Umwandlung $(a)+2(b)\rightarrow(d)$ begleitet. Umgekehrt bestimmt sich aus Ω_α und Ω_γ die Größe Ω_β, ebenso auch Ω_α aus Ω_β und Ω_γ.

Ein Beispiel[1]) bietet Sauerstoff (O) und Kohle (C) für sich und in ihren Verbindungen Kohlenoxyd (CO) und Kohlensäure (CO_2). Nimmt man hier Ω_a als die Wärmefunktion für 1 Atom C, Ω_b als diejenige für 1 Atom O, ebenso Ω_c für 1 Molekül CO, Ω_d für 1 Molekül CO_2, so gibt Ω_α die Wärmeaufnahme bei der Verbindung $O+C\rightarrow CO$, Ω_β die bei $O+CO\rightarrow CO_2$, Ω_γ die bei $C+2O\rightarrow CO_2$. Die letzten beiden Reaktionen finden bei der Verbrennung von CO und C relativ rein statt, die erste bietet Schwierigkeiten; Ω_β, Ω_γ sind leicht zu messen, und aus ihnen findet sich $\Omega_\alpha=\Omega_\gamma-\Omega_\beta$. —

Ein Umsetzungssystem von großer Bedeutung ist das folgende, welches sechs Körper enthält:

$$(a)+2(b)\rightarrow(d)\,,\quad (b)+2(c)\rightarrow(e)\,,\quad h(a)+2(h+1)(c)\rightarrow(f)\,,$$

wobei *h* eine beliebige ganze Zahl bedeutet. Hier setzen wir

---

[1]) **Planck**, Thermodynamik, S. 68.

$$
\begin{aligned}
(37) \qquad \mathfrak{Q}_\alpha &= \Omega_d - (\Omega_a + 2\Omega_b)\,,\\
\mathfrak{Q}_\beta &= \Omega_e - (\Omega_b + 2\Omega_c)\,,\\
\mathfrak{Q}_\gamma &= \Omega_f - (h\Omega_a + 2(h+1)\Omega_c)\,,
\end{aligned}
$$

und erhalten bei Elimination von Ω_a und Ω_c durch

$$
\begin{aligned}
(38) \qquad \mathfrak{Q}_\delta &= h\mathfrak{Q}_\alpha + (h+1)\mathfrak{Q}_\beta - \mathfrak{Q}_\gamma\\
&= h\Omega_d + (h+1)\Omega_e - ((3h+1)\Omega_b + \Omega_f)
\end{aligned}
$$

die Wärmeaufnahme $\mathfrak{Q}_\delta$ für die Umwandlung

$$(3h+1)(b) + (f) \rightarrow h(d) + (h+1)(e)\,.$$

Ist der Körper (b) Sauerstoff, so stellen die Vorgänge (α), (β), (δ) die Oxydation oder Verbrennung der drei Körper (a), (c) und (f) dar; der Prozeß (γ) stellt eine Reaktion dar, bei der Sauerstoff gar nicht ins Spiel tritt. Da nun die Wärmeentwicklung bei Verbrennungen ganz besonders bequem zu messen ist, so liefert die aus (38) folgende Formel

$$(39) \qquad \mathfrak{Q}_\gamma = h\mathfrak{Q}_\alpha + (h+1)\mathfrak{Q}_\beta - \mathfrak{Q}_\delta$$

eine Methode, um eine Verbindungswärme mit Hilfe einer Reihe von Verbrennungen zu bestimmen.

Obiges Schema kommt insbesondere in Betracht bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe von den Formeln $C_h H_{2h+2}$ aus C und H, die direkt nicht ausführbar ist. Hier würde zu identifizieren sein

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & a & b & c & d & e & f\\
\text{mit} & C & O & H & CO_2 & H_2O & C_h H_{2h+2}\,.
\end{array}
$$

Diese Beispiele dürften genügen, um die vielfältige Anwendbarkeit der geschilderten Methode zu illustrieren.

I. Kapitel.

Eine Komponente in mehreren Phasen.

I. Abschnitt.

Allgemeine Gesetzmäßigkeiten.

§ 4. Spezifische Potentiale und Potentialflächen. Phasenbereiche.

Der theoretisch einfachste Fall der in § 1 geschilderten Koexistenz verschiedener Körper ist das Vorkommen eines und desselben Körpers — einer Komponente nach Gibbs — in verschiedenen, nicht mischbaren und somit räumlich getrennten Modifikationen — nach Gibbs Phasen — insbesondere in verschiedenen Aggregatzuständen. Ist n die Anzahl der Phasen, so sind also n verschiedene homogene Körper gleicher chemischer Zusammensetzung zu betrachten, von denen eine kleinere oder größere Zahl im Gleichgewicht nebeneinander, d. h. in gegenseitiger Berührung, existieren kann, und zwischen denen bei mechanischer und kalorischer Einwirkung eine Umsetzung stattfindet, derart, daß von gewissen Modifikationen bestimmte Quantitäten in andere übergehen.

Wir unterscheiden weiterhin konsequent die verschiedenen Phasen durch obere Indices 1, 2, ... n, schreiben also z. B. für das ganze von dem System eingenommene Volumen V in Rücksicht darauf, daß die verschiedenen Phasen räumlich getrennt sind,

$$V = \Sigma V^{(i)}, \tag{1}$$

wo die Summe über $i = 1, 2, \ldots n$ zu erstrecken ist; analog setzen wir auch für die Energie und die Entropie des Systems, die sich bei Ausschluß von Fernwirkungen durch die Summe der den einzelnen Phasen entsprechenden Funktionen darstellen,

$$E = \Sigma E^{(i)}, \quad H = \Sigma H^{(i)}. \tag{2}$$

Ferner berücksichtigen wir, daß bei homogenen Körpern unter der gemachten Voraussetzung Volumen, Energie und Entropie der Masse proportional sind, und schreiben unter Einführung der Masse $m^{(i)}$ der Phase (i) sowie der spezifischen Volumina, Energien, Entropien $\nu^{(i)}$, $\varepsilon^{(i)}$, $\eta^{(i)}$

$$V = \Sigma m^{(i)} \nu^{(i)}, \quad E = \Sigma m^{(i)} \varepsilon^{(i)}, \quad H = \Sigma m^{(i)} \eta^{(i)}. \tag{3}$$

Bilden wir mit diesen Ausdrücken gemäß Formel (5) auf S. 4 das thermodynamische Potential $Z = \Sigma Z^{(i)}$ des Systems, so erhalten wir, wenn wir abkürzend setzen

$$\varepsilon^{(i)} + p\nu^{(i)} - \vartheta\eta^{(i)} = \zeta^{(i)}, \tag{4}$$

das Resultat

$$Z = \Sigma m^{(i)} \zeta^{(i)}, \tag{5}$$

wobei nach ihrer Definition die $\zeta^{(i)}$, die spezifischen Potentiale der Phasen (i), nur von p und ϑ abhängen, die Massen $m^{(i)}$ aber gar nicht enthalten.

Führen wir noch ein mittleres oder spezifisches Potential ζ des Systems durch die Definition

$$Z = \zeta \Sigma m^{(i)} \tag{6}$$

ein, so ergibt sich

$$\zeta = \frac{\Sigma m^{(i)} \zeta^{(i)}}{\Sigma m^{(i)}}. \tag{7}$$

ζ berechnet sich also nach der Mischungsregel aus den $\zeta^{(i)}$, wobei $\Sigma m^{(i)} = M$, die Gesamtmasse des Systems, eine unveränderlich gegebene Größe darstellt.

Nach § 2 ist das System im stabilen Gleichgewicht, wenn das Potential Z in bezug auf die Variabeln $m^{(i)}$, die hier an die Stelle der allgemeinen x_h getreten sind, ein Minimum ist. Wegen des konstanten M folgt das Gleiche für das spezifische Potential ζ und die Variabeln $m^{(i)}/M$. Man kann sich von der Bedeutung dieser Bedingung und

von gewissen Folgerungen qualitativer Art eine klare Vorstellung durch eine einfache geometrische Betrachtung verschaffen.

Die $\zeta^{(i)}$ sind allein Funktionen von p und ϑ. Wendet man also ein $p\vartheta$-Koordinatensystem an und trägt $\zeta^{(i)}$ als dritte Ordinate auf, so ergibt sich für jede der n Phasen eine Oberfläche, die passend als $\zeta^{(i)}$- oder Potentialfläche bezeichnet werden kann. Auch für ζ läßt sich bei gegebenen Verhältnissen der Massen $m^{(i)}$ eine Oberfläche konstruieren; man erhält nach (7) den einem gegebenen Paar p und ϑ entsprechenden Punkt derselben, indem man die Endpunkte der Ordinaten $\zeta^{(i)}$ mit den Massen $m^{(i)}$ versieht; der gesuchte Punkt ist der Schwerpunkt des so konstruierten Massensystems.

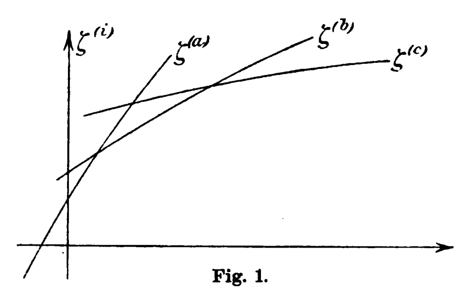


Fig. 1.

Es ist ohne weiteres klar, daß dieser Schwerpunkt nicht tiefer fallen kann, als der tiefste der so angebrachten Massenpunkte $m^{(i)}$, der $m^{(k)}$ heißen möge, und daß er diese tiefste Lage dann erreicht, wenn $m^{(k)} = M$ ist und alle übrigen $m^{(i)}$ gleich Null sind, d. h. wenn die Gesamtmasse des Systems in der Phase existiert, der bei dem gegebenen p und ϑ das kleinste spezifische Potential entspricht.

Im allgemeinen haben über verschiedenen Teilen der $p\vartheta$-Ebene die spezifischen Potentiale $\zeta^{(i)}$ hinsichtlich ihrer Größe eine verschiedene Reihenfolge; die ihnen entsprechenden Flächen schneiden sich, wie Figur 1 durch die schematischer Darstellung eines beliebigen Schnittes normal zur $p\vartheta$-Ebene veranschaulicht. Projiziert man die Schnittkurven je der tiefsten beiden $\zeta^{(i)}$-Flächen auf die $p\vartheta$-Ebene, so zerlegen sie die letztere in ein System von Bereichen, die

Phasenbereiche heißen mögen, innerhalb deren je eines der $\zeta^{(i)}$ das kleinste unter allen wird, innerhalb deren also das System nur dann im stabilen Gleichgewicht ist, wenn es in seiner Gesamtheit je einer bestimmten von Gebiet zu Gebiet wechselnden Phase zugehört (Fig. 2). Phasen, denen

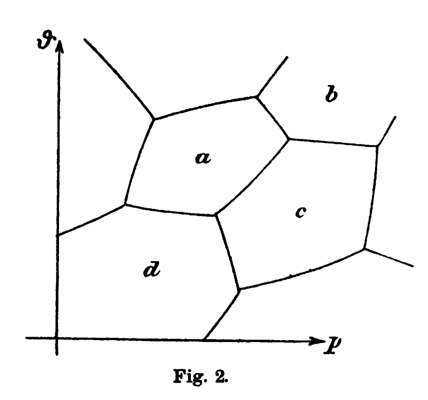


Fig. 2.

ein solches Gebiet nicht entspricht, können somit hiernach überhaupt nicht im stabilen Gleichgewicht vorkommen; es ist aber nicht undenkbar, daß dergleichen trotzdem auftreten.

Die Phasenbereiche sind entweder allseitig von den Projektionen der besprochenen Schnittkurven begrenzt, oder sie laufen gegen die Koordinatenachsen oder sie erstrecken sich ins Unendliche.

§ 5. Die Begrenzung der Phasenbereiche.

Wir betrachten nun einen Punkt einer der Grenzlinien, welche benachbarte Phasengebiete (a) und (b) in der $p\vartheta$-Ebene scheiden. Hier schneiden sich die den letzteren entsprechenden Potentialflächen, es sind somit die betreffenden Potentiale $\zeta^{(a)}$ und $\zeta^{(b)}$ einander gleich und gleichzeitig die kleinsten aller $\zeta^{(i)}$. Wir können somit für einen solchen Punkt, ohne den Schwerpunkt des oben eingeführten Massensystems zu verändern, die Gesamtmasse M in einem beliebigen Verhältnis zwischen die Endpunkte der Ordinaten $\zeta^{(a)}$ und $\zeta^{(b)}$ verteilen. Dies ergibt den Satz: In den **Grenzkurven zweier Phasenbereiche ist das System**

im Gleichgewicht, wenn seine Masse in einem beliebigen Verhältnis zwischen den beiden betreffenben Phasen verteilt ist, oder, anders ausgesprochen, die deiden Phasen sind im stabilen Gleichgewicht miteinander, wenn ihre Potentiale einander gleich und zugleich kleiner sind, als die aller andern Phasen, was in einzelnen Kurven der $p\vartheta$-Ebene stattfindet.

Es mag auf den Zusammenhang hingewiesen werden, in dem dieser Satz mit den Bemerkungen auf S. 7 steht. —

Die Grenzlinien der Phasenbereiche schneiden sich in einzelnen Punkten, welche den Schnittpunkten dreier Potentialflächen $\zeta^{(i)}$ entsprechen. Hier sind also drei Potentiale ($\zeta^{(a)}$, $\zeta^{(b)}$, $\zeta^{(c)}$) einander gleich und zugleich die kleinsten. Der Schwerpunkt unseres Punktsystems behält hier seine tiefste Lage ungeändert bei, wenn wir die Gesamtmasse M beliebig auf die Endpunkte der drei Koordinaten $\zeta^{(a)}$, $\zeta^{(b)}$, $\zeta^{(c)}$ verteilen. In den Schnittpunkten der Grenzkurven ist also das System bei einer beliebigen Verteilung seiner Masse zwischen drei Phasen im Gleichgewicht. Drei Phasen sind miteinander im stabilen Gleichgewicht, wenn ihre Potentiale einander gleich und zugleich die kleinsten sind, was in einzelnen Punkten der $p\vartheta$-Ebene stattfindet.

Der Fall, daß in einem Punkte sich mehr als drei Potentialflächen schneiden, von einem Punkte der $p\vartheta$-Ebene also mehr als drei Grenzkurven auslaufen, erscheint zwar nach dem vorstehenden nicht als unmöglich, kann aber als sehr unwahrscheinlich außer Betracht bleiben.

Dieselben Betrachtungen, die vorstehend in bezug auf Zustände stabilen Gleichgewichtes angestellt sind, lassen sich auf solche labilen Gleichgewichtes übertragen; letztere sind durch maximale Werte von Z resp. von ζ bestimmt, es treten also für deren geometrische Darstellung nur allein die höchsten Potentialflächen mit ihren Schnittkurven und -punkten an die Stelle der tiefsten. Diejenigen zwischen den am höchsten und den am tiefsten liegenden Potentialflächen entsprechen bei Anwesenheit aller Phasen zunächst überhaupt keinen Gleichgewichtszuständen; nur in den Fällen, daß die Phasen mit tiefer liegenden Potentialflächen fehlen, können sie eine bestimmte Art halblabiler

Gleichgewichte repräsentieren, die gestört werden, sowie ein beliebig kleines Quantum einer jener Phasen mit ihnen in Berührung kommt.

Mechanische labile Gleichgewichte, die durch eine beliebig kleine Verrückung gestört werden, gelten als praktisch nicht realisierbar, weil eine absolute Ruhe nicht zu erzielen ist; die hier in Betracht kommenden halblabilen Gleichgewichte haben einen andern Charakter, da man eine fremde Phase unter Umständen sehr vollständig fern halten kann; sie lassen sich somit, wie wir sehen werden, gelegentlich in weiterem Umfange realisieren. Aus diesem Grunde hat man ihnen nach Ostwalds Vorschlage einen Namen gegeben, der die relativ bedeutende Stabilität jener Zustände betont, und nennt sie metastabil.

Fehlen alle Phasen mit Ausnahme derjenigen mit größtem Potential, so wird auch sie metastabil sein; doch mag ihr, um sie von den andern zu unterscheiden, zunächst der Name labil verbleiben.

Zur genaueren Verdeutlichung dienen die Figuren 3 und 4. Sie sollen ein Bereich der $\zeta^{(i)}$-Flächen, von unten, von der $-\zeta^{(i)}$-Seite her gesehen, darstellen, und zwar ein Bereich, das dadurch begrenzt ist, daß aus jeder einzelnen Fläche $\zeta^{(a)}, \zeta^{(b)}, \zeta^{(c)}, \zeta^{(d)} \ldots$ ein Stück ausgeschnitten ist, das sich auf die $p\vartheta$-Ebene als Kreisfläche projiziert. Die bezüglichen begrenzenden Kreislinien sind mit den Buchstaben $a, b, c, d \ldots$ versehen.

In Fig. 3 ist der Fall nur dreier Phasen a, b, c dargestellt; die mit ab, bc, ca bezeichneten Schnittlinien der Potentialflächen $\zeta^{(a)}\zeta^{(b)}$, $\zeta^{(b)}\zeta^{(c)}$, $\zeta^{(c)}\zeta^{(a)}$ sind, soweit sie in dem vorderen Blatt verlaufen, stark, soweit in dem hinteren, fein ausgezeichnet. Dazwischen liegen keine Schnittlinien; die Schnittlinien entsprechen also sämtlich Gleichgewichtszuständen, und zwar entweder stabilen oder labilen. Dagegen stellen von den Flächenstücken, — da allenthalben drei Potentialflächen übereinander liegen — überall die mittleren Flächen Zustände metastabilen Gleichgewichts dar; ihre äußern Begrenzungen sind gestrichelt. In dem Schnittpunkt π der drei Grenzlinien koexistieren alle drei Phasen.

Fig. 4 bezieht sich auf den Fall von vier Phasen, a, b, c, d, und ist dementsprechend ungleich komplizierter. Die Begrenzung des vordersten (im $p\vartheta\zeta$-System untersten)

Blattes und die darin verlaufenden Grenzlinien sind stark gezeichnet, die im hintersten (obersten) Blatt fein, die in mittleren Blättern sind gestrichelt. Man erkennt die Anwesenheit von vier dreifachen Punkten, π_1, π_2, π_3, π_4, von

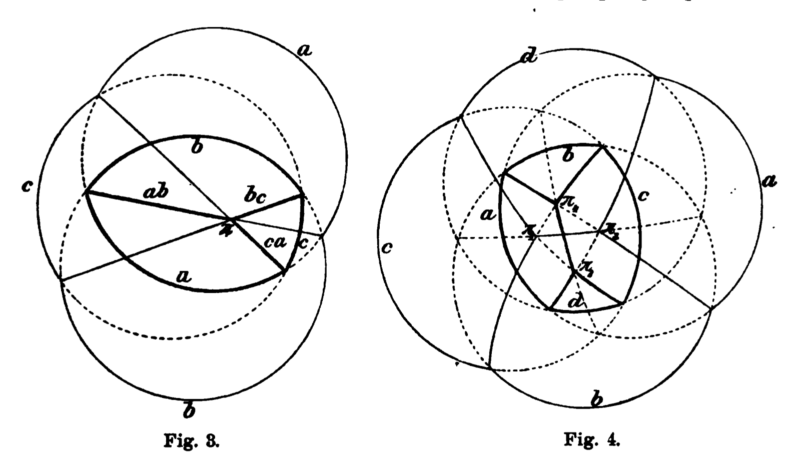


Fig. 3. Fig. 4.

denen zwei (π_2, π_4) dem stabilen, zwei (π_1, π_3) dem labilen Gleichgewicht zwischen drei Phasen entsprechen. Von den Grenzkurven liegen mehrere zwischen zwei mittleren Blättern, repräsentieren also das Gleichgewicht zwischen zwei metastabilen Phasen.

§ 6. Die Volumenflächen.

Wie aus § 4 erhellt, erweist sich die Betrachtung der Potentialfläche $\zeta = f(p, \vartheta)$ außerordentlich förderlich zur Aufklärung der Verhältnisse des Gleichgewichtes zwischen verschiedenen Phasen. Ein Übelstand bleibt freilich bestehen: die Potentiale sind keine beobachtbaren, sondern ausschließlich Rechnungsgrößen. Demgemäß entbehrt die ganze Darstellung in einem gewissen Maße der Anschaulichkeit, und man tut gut, um diese Lücke auszufüllen, der ersten noch eine zweite Konstruktion beizufügen, die allerdings nur als Ergänzung zu betrachten ist, insofern sie die Resultate der ersten bezüglich der Gleichgewichtsverhältnisse in den verschiedenen Teilen der $p\vartheta$-Ebene voraussetzt.

Wir wollen über der $p\vartheta$-Ebene als dritte Ordinaten die spezifischen Volumina der je im stabilen Gleichgewicht befindlichen Phasen auftragen; hierdurch erhalten wir über jedem Phasenbereich (i) eine stetige Oberfläche von der Gleichung

$$v^{(i)} = F(p, \vartheta), \tag{8}$$

die der betreffenden Potentialfläche von der Gleichung

$$\zeta^{(i)} = f(p, \vartheta) \tag{9}$$

entspricht. Aber während die Potentialflächen über den Grenzkurven (ab) der Phasenbereiche sich schnitten und somit in ihrem für das stabile Gleichgewicht charakteristischen tiefsten Blatt eine einzige, allerdings durch gewisse Kanten in stetige gekrümmte Teile zerlegte Fläche bildeten, stehen die Volumenflächen der verschiedenen Bereiche zunächst in gar keinem Zusammenhang. Die Koordinaten der Volumenflächen diesseits und jenseits einer Grenzkurve sind vielmehr im allgemeinen um endliche Beträge verschieden. Fig. 5 stellt zwei solche Sprünge an Schnittkurven der Volumenflächen $v^{(a)}$ und $v^{(b)}$ mit Ebenen $\vartheta =$ Konst. und $p =$ Konst. dar.

Nun ist aber zu bedenken, daß längs der Grenzkurven (ab) die beiden Phasen (a) und (b) bei jedem Verhältnis der Massen $m^{(a)}$ und $m^{(b)}$ im Gleichgewicht sind. Führt man also neben dem Gesamtvolumen V allgemein ein mittleres spezifisches Volumen v durch die Beziehung

$$V = v \Sigma m^{(i)} = \Sigma m^{(i)} v^{(i)} \tag{10}$$

und speziell bei nur zwei koexistierenden Phasen (a) und (b) durch

$$V = v(m^{(a)} + m^{(b)}) = v^{(a)} m^{(a)} + v^{(b)} m^{(b)} \tag{11}$$

ein, so wird diesseits und jenseits der Grenzkurve, wo entweder $m^{(b)}$ oder $m^{(a)}$ verschwindet, v resp. mit $v^{(a)}$ und $v^{(b)}$ identisch, in der Grenzkurve aber kann v alle Werte zwischen $v^{(a)}$ und $v^{(b)}$ annehmen.

Bei Betrachtung des mittleren spezifischen Volumens v oder des Gesamtvolumens $V = Mv$ wird also die Volumenfläche nicht mehr aus getrennten Teilen bestehen; die den einzelnen Phasenbereichen entsprechenden Flächenstücke werden vielmehr durch vertikale Cylinderflächen, die über den

Grenzkurven stehen, zu einem einzigen, allerdings durch Kanten unterbrochenen Blatt vereinigt. Die Cylinderflächen entsprechen dem allmählichen Übergang der ganzen Masse von einer Phase zur benachbarten über Zustände, wo beide Phasen in wechselnden Mischungsverhältnissen koexistieren. —

Wir schließen hieran noch eine beiläufige Bemerkung. In der vorstehenden Betrachtung sind p und ϑ als die unabhängigen Variabeln geführt, v also als abhängige; dem-

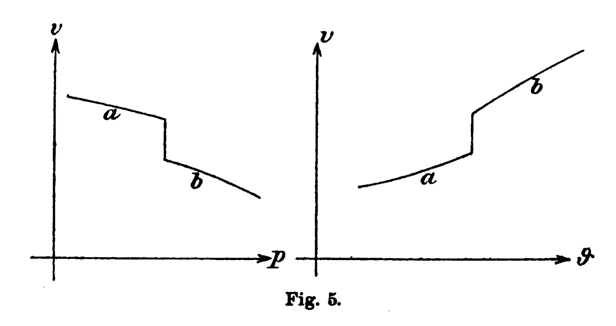


Fig. 5.

gemäß ist in den Figuren 5 die v-Achse vertikal gezeichnet, die p- und ϑ-Achse horizontal. Dies widerspricht der im ersten Bande benutzten Darstellung und muß bei der Vergleichung der Figuren beachtet werden. Indessen werden wir mitunter auch jetzt das Volumen als Unabhängige führen, und dabei kann es sich empfehlen, den alten Gebrauch wieder aufzunehmen, also die v-Achse horizontal zu legen; wir werden je nach Bequemlichkeit zwischen den verschiedenen Darstellungen abwechseln.

§ 7. Verschiedene Aggregatzustände.

Die vorstehenden allgemeiner gehaltenen Entwickelungen wollen wir illustrieren durch eine Besprechung des wichtigsten allerspeziellsten Falles, nämlich desjenigen der verschiedenen Aggregatzustände. Wir kommen auf diesen Fall unten noch mehrfach zurück und geben jetzt nur dasjenige, was in direkter Verbindung mit dem Inhalt der letzten Paragraphen steht.

Hier handelt es sich vorerst nur um drei Phasen: die starre (s), die flüssige (f), die dampfförmige (d). Die erste entspricht im allgemeinen den niedrigsten, die zweite den mittleren, die dritte den höchsten Temperaturen und umgekehrt verhalten sie sich bezüglich der Drucke; die Anordnung ihrer Phasengebiete ist daher die in Fig. 6 schematisch wiedergegebene.

Die Grenzkurven stellen die Verhältnisse dar, bei welchen zwei Aggregatzustände miteinander im Gleichgewicht verharren und somit umkehrbar ineinander übergeführt werden können. Auf der Kurve (sf) zwischen (s) und (f) ist die Koexistenz von fester und flüssiger Substanz möglich; je nachdem man sie als die Grenze des Gebietes (s) oder (f) betrachtet, wird man sie als Schmelz- oder Erstarrungskurve bezeichnen. Die Gleichung dieser Kurve

$$G_{sf}(p, \vartheta) = 0$$

ordnet innerhalb gewisser Wertgrenzen der Argumente jeder Temperatur einen Schmelz- oder Erstarrungsdruck, jedem Druck eine Schmelz- oder Erstarrungstemperatur zu.

Die Kurve (fd) der Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit wird, je nachdem man sie als Grenze des Gebietes (f) oder (d) auffaßt, als Verdampfungs- oder Kondensationskurve bezeichnet. Ihre Gleichung

$$G_{fd}(p, \vartheta) = 0$$

bestimmt innerhalb bestimmter Werte der Argumente zu jeder Temperatur einen Verdampfungs- oder Sättigungsdruck, zu jedem Druck eine Siede- oder Kondensationstemperatur. Die beiden Namen beziehen sich, wie oben, auf den Übergang in der Richtung vom flüssigen zum dampfförmigen Zustand und umgekehrt. Den mit Flüssigkeit koexistenzfähigen Dampf nennt man gesättigt, da er die unter den gegebenen Umständen mögliche größte Dichte besitzt, also die größte mögliche Flüssigkeitsmenge aufgenommen hat; der Dampf innerhalb des Gebietes (d) heißt ungesättigt, insofern er eine kleinere Dichte besitzt, als bei der gegebenen Temperatur überhaupt erreichbar; er heißt überhitzt, insofern seine Temperatur höher ist, als das der Gleichung (14) entsprechende Minimum.

Die Kurve (sd) wird zumeist, je nachdem man sie als Grenze des Gebietes s oder d ansieht, als Verdampfungs- oder Sublimationskurve bezeichnet. Ihre Gleichung

$$G_{sd}(p, \vartheta) = 0$$

ergibt innerhalb bestimmter Wertgrenzen zu jedem Druck eine Verdampfungs- oder Sublimationstemperatur, zu jeder Temperatur einen Verdampfungs- oder Sublimationsdruck.

Die Kurven (sd) und (fd) steigen bei allen bekannten Körpern so, wie es Fig. 6 wiedergibt, von links nach rechts an; wachsendem Druck entspricht eine wachsende Übergangstemperatur und umgekehrt. Auch die Kurve (sf) steigt in den meisten bekannten, normalen Fällen in dem

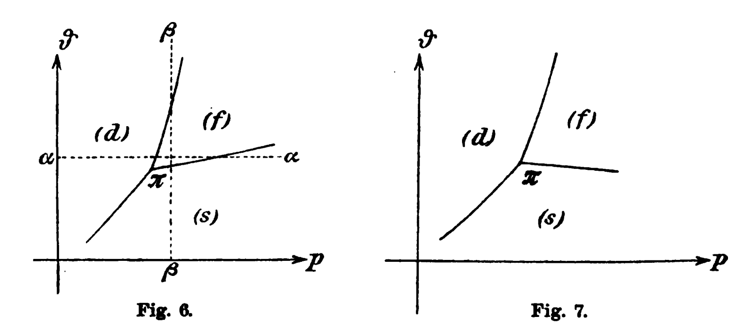


Fig. 6. Fig. 7.

gleichen Sinne an, wie (sd) und (fd); das selten vorkommende entgegengesetzte Verhalten nennen wir demgemäß anormal. Fig. 7 gibt schematisch das System der Grenzkurven für einen anormalen Körper. In jedem Falle weicht die Kurve (sf) von einer Parallelen zur p-Achse nur wenig ab; um merkliche Änderungen der Schmelztemperatur zu erzielen, sind große Druckänderungen erforderlich.

π ist der dreifache Punkt, in dem alle drei Aggregatzustände koexistieren können. —

Von der Gestalt der Phasenblätter der Potentialfläche ζ kann man sich innerhalb eines mäßigen Bereiches um den dreifachen Punkt leicht eine Vorstellung bilden, falls man die dampfförmige Phase als dem idealen Gaszustand nahe betrachtet und auch bezüglich der andern Phasen gewisse vereinfachende Annahmen macht; wir leiten

die bezüglichen Ausdrücke für die Potentiale ζ weiter unten ab.

Die Gestalt der Volumenfläche folgt direkt aus den bekannten Erfahrungstatsachen über die Volumenänderung bei Wechsel von Druck, Temperatur und Aggregatzustand.

Da für ein ideales Gas $pv = B\vartheta$ ist, also die Volumenfläche sattelartig von der $v\vartheta$- zur vp-Ebene herabsinkt, so wird für den Dampf gleiches gelten. Einen ähnlichen Verlauf, nur mit viel langsamerem Fall, werden die Volumenflächen für die flüssige und die feste Phase besitzen. Demgemäß wird ein Schnitt parallel der pv-Ebene, der $\vartheta =$ Konst. entspricht, für die Lage $\alpha\alpha$ in Fig. 6 die nebenstehende Schnittkurve (Fig. 8) liefern; ein Schnitt parallel der ϑv-Ebene, der $p =$ Konst. entspricht, für die Lage $\beta\beta$ in Fig. 6 wird dagegen die folgende Schnittkurve (Fig. 9) ergeben.

Die den verschiedenen Aggregatzuständen zugehörigen Blätter der Volumenfläche sind nach S. 20 zu verbinden durch die vertikalen Cylinderflächen, auf denen die Substanz sich zum Teil in der einen, zum Teil in der anderen Phase befindet. Dieselben liefern als Schnitte parallel der pv- und der ϑv-Ebene die in Fig. 8 und 9 eingetragenen vertikalen Geraden.

Verlängerungen der Volumenflächen über die Phasenbereiche hinaus entsprechen labilen oder metastabilen Zuständen. Dergleichen sind in unserem Falle besonders leicht und weitgehend für die flüssige Phase herstellbar. Flüssigkeiten lassen sich in sehr reinen und glatten Gefäßen oder in Tropfen innerhalb einer gleich schweren Flüssigkeit suspendiert, gelegentlich bis hoch über den dem herrschenden Drucke zugehörigen normalen Siedepunkt erhitzen, um dann, wenn an einer Stelle durch besondere Umstände ein erstes Dampfbläschen auftritt, explosionsartig zu einem großen Teile in Dampf überzugehen. Die Umwandlungswärme wird hierbei nicht von außen aufgenommen, sondern von der überhitzten Flüssigkeit selbst geliefert, die sich bei der Verdampfung abkühlt. Ähnlich läßt sich Flüssigkeit beträchtlich unter den normalen Gefrierpunkt unterkühlen und erstarrt dann bei Berührung mit einem Stückchen der festen Phase nahezu momentan unter Steigerung der Temperatur durch die frei werdende Umwandlungswärme.

Im vorstehenden sind wir von dem System der Unabhängigen p und ϑ ausgegangen; die Figuren 8 und 9 weisen auf neue Darstellung der Verhältnisse hin, bei denen p und v oder ϑ und v die Unabhängigen darstellen, — eine Betrachtungsweise, die in manchen Fällen die geeignetere ist.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 8 stellt in der pv-Ebene eine Isotherme (etwa für $\vartheta = \vartheta_1$) dar, deren verschiedene durch Knicke getrennte Stücke verschiedenen Phasen angehören. Ändert man die Temperatur von ϑ_1 in ϑ_2 und ϑ_3, so nimmt auch die Isotherme andere Gestalten an, die Knicke rücken gleichfalls, und die von ihnen beschriebenen Wege stellen die Grenzen der verschiedenen Phasen-

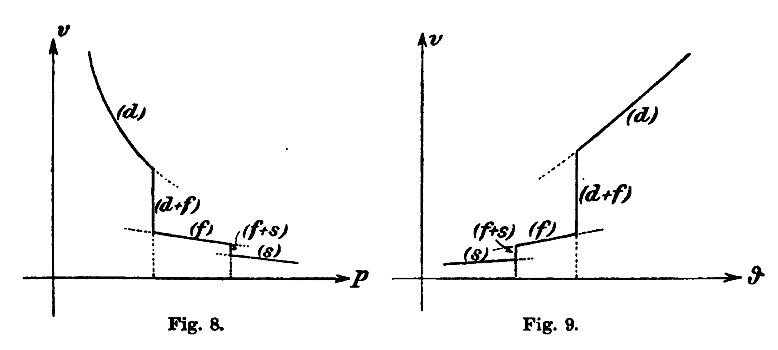


Fig. 8. Fig. 9.

gebiete in der pv-Ebene dar. In der Tat, oberhalb der höchsten Kurve liegen nur die Zustände (d), zwischen ihr und der nächsten nur die Zustände $(f+d)$ usw.

Die so erhaltene Darstellung repräsentiert eine Projektion der Volumenfläche auf die pv-Ebene; die Gebiete $(f+d)$, $(s+d)$, $(s+f)$ entsprechen dabei deren cylindrischen Teilen resp. den Grenzkurven (fd), (sd), (sf) in der $p\vartheta$-Ebene.

Dieselbe Operation kann mit der in Fig. 9 dargestellten Isopieste, die etwa $p = p_1$ entspräche, vorgenommen werden. Bei einer Veränderung von p erhält man andere Kurven, die Knickpunkte rücken und beschreiben dabei die Grenzen der verschiedenen Gebiete in der $v\vartheta$-Ebene.

Konstruktionen in der vp- oder $v\vartheta$-Ebene werden wir weiterhin mehrfach verwenden müssen. Dabei sollen auch die oben geschilderten Grenzkurven, die hier zunächst in die Figuren noch nicht eingetragen sind, Darstellung finden.

§ 8. Die Grundformeln für die Grenzkurven zwischen den Phasenbereichen.

Die vorstehende geometrische und mehr qualitative Darstellung wollen wir nun durch eine analytische Behandlung vervollständigen, die uns quantitative Beziehungen liefern wird.

Die Bedingung des stabilen Gleichgewichts ging dahin, daß Z durch die Variabeln $m^{(i)}$, d. h. bei konstantem p und ϑ, zu einem Minimum gemacht werden sollte, während

$$M = \Sigma m^{(i)} \tag{12}$$

vorgeschrieben ist. Nach den Regeln der Variationsrechnung hat man, um diese Bedingung zu formulieren, sowohl Z als die Bedingung (12) wegen der sämtlichen $m^{(i)}$ zu variieren, δZ und δM nach Multiplikation des zweiten Ausdruckes mit einem willkürlichen Faktor Λ zu addieren und die Summe gleich Null zu setzen.

Man erhält so die Hauptgleichung

$$\Sigma(\zeta^{(i)} + \Lambda)\,\delta m^{(i)} = 0\,. \tag{13}$$

Falls alle $\delta m^{(i)}$ willkürlich sind, reduziert dieselbe sich auf

$$\zeta^{(i)} + \Lambda = 0\,, \tag{14}$$

was so viel Gleichungen repräsentiert, als willkürlich veränderliche Massen $m^{(i)}$ gegeben sind. Der unbekannte Faktor Λ läßt sich eliminieren, und es ergibt sich dann statt (14)

$$\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)} = \zeta^{(c)} = \ldots = \zeta^{(n)}\,, \tag{15}$$

was bei n-Phasen $n-1$ Gleichungen repräsentiert.

Für, wie angenommen, beliebig vorgeschriebene Argumente p und ϑ werden durch die Potentiale $\zeta^{(i)}$ von diesen Gleichungen im allgemeinen nur einzelne, meist sogar keine einzige erfüllt sein. In diesem Falle kann dann die Grundannahme nicht richtig sein, d. h., es können nicht alle $m^{(i)}$ willkürlich variiert werden; ein reversibler Austausch zwischen allen Phasen ist unmöglich. Ist keine Gleichung erfüllt, so kann keines der $\delta m^{(i)}$ willkürlich sein, alle $m^{(i)}$ sind unveränderlich, und die Überlegung von S. 15 zeigt, daß hier das dem kleinsten $\zeta^{(i)}$ entsprechende $m^{(i)}$ gleich der ganzen Masse, alle übrigen aber gleich Null sein müssen.

Ist eine der $(n-1)$ Gleichungen erfüllt, etwa

(16) $$\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)},$$

so kann $m^{(a)}$ und $m^{(b)}$ innerhalb der Beschränkung

$$\delta m^{(a)} + \delta m^{(b)} = 0$$

variiert werden, alle übrigen $\delta m^{(i)}$ müssen verschwinden. Die frühere Überlegung zeigt dann, daß ein Minimum stattfindet, wenn $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$ den kleinsten Wert von allen $\zeta^{(i)}$ bei den gegebenen p und ϑ hat, und die ganze Masse sich irgendwie zwischen die Phasen (a) und (b) teilt. Die Gleichung (16) ist eine Beziehung zwischen p und ϑ, d. h. die Gleichung einer Kurve in der $p\vartheta$-Ebene, und es ergibt sich demnach das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen in der durch (16) bestimmten Kurve.

Sind zwei der Formeln (15) erfüllt, gilt z. B. die Beziehung

(17) $$\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)} = \zeta^{(c)},$$

so sind $m^{(a)}, m^{(b)}, m^{(c)}$ innerhalb der Beschränkung

$$\delta m^{(a)} + \delta m^{(b)} + \delta m^{(c)} = 0$$

beliebig variabel, die anderen $\delta m^{(i)}$ müssen verschwinden; die weitere Überlegung hat wie oben zu geschehen und liefert das Resultat, daß $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)} = \zeta^{(c)}$ das kleinste aller $\zeta^{(i)}$ und $M = m^{(a)} + m^{(b)} + m^{(c)}$ sein muß, wobei innerhalb der letzteren Beziehung $m^{(a)}, m^{(b)}, m^{(c)}$ beliebig sind. Die Beziehung (17) repräsentiert aber zwei Gleichungen zwischen p und ϑ; sie bestimmt sonach einen Punkt oder mehrere diskrete Punkte der $p\vartheta$-Ebene, in denen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht verharren können, und diese Punkte sind die Schnittpunkte der drei Grenzkurven (ab), (bc), (ca), da in ihnen die drei Gleichungen von der Form (16) $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$, $\zeta^{(b)} = \zeta^{(c)}$, $\zeta^{(c)} = \zeta^{(a)}$ gleichzeitig erfüllt werden.

Da die $\zeta^{(i)}$ Funktionen von nur zwei Argumenten sind, so können für ein Wertpaar p, ϑ im allgemeinen mehr als zwei der Beziehungen (15) nicht gleichzeitig bestehen, mehr wie drei Phasen somit auch nicht im Gleichgewicht existieren. —

Wenden wir nun die allgemeinen Gleichungen (11) von Seite 5 auf den Fall an, daß die ganze Masse M sich in derselben Phase befindet, setzen also $Z = M\zeta$, so ergeben sie

$$(18) \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial \vartheta} = -\eta, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial p} = v.$$

Analog liefert (14) auf S. 6 bei Anwendung auf den Fall, daß sich die ganze Masse einmal im Zustand (a), einmal im Zustand (b) befindet, wegen $Z_1 = M\zeta^{(a)}$, $Z_2 = M\zeta^{(b)}$

$$(19) \qquad \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}) = -\omega_{ab}, \quad \frac{\partial}{\partial p}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}) = v_{ab},$$

wobei ω_{ab} die zur reversibeln Umwandlung der Masseneinheit aus der Phase (a) in die Phase (b) aufzuwendende Wärme, v_{ab} die diesen Vorgang begleitende Volumenänderung $v^{(b)} - v^{(a)}$ bezeichnet.

Die Formeln (18) und (19) sprechen offenbar sehr einfache geometrische Beziehungen aus, die sich ergeben, wenn man beachtet, daß $\partial\zeta/\partial\vartheta$ und $\partial\zeta/\partial p$ die Richtungstangenten der Kurven darstellen, in denen die ζ entsprechende Potentialfläche von zwei Ebenen $p =$ Konst. und $\vartheta =$ Konst. durch die betrachtete Stelle geschnitten wird. Setzt man demgemäß

$$\partial\zeta/\partial\vartheta = \operatorname{tg}\psi_p \qquad \partial\zeta/\partial p = \operatorname{tg}\psi_\vartheta,$$

so ergibt sich

$$\operatorname{tg}\psi_p = -\eta, \quad \operatorname{tg}\psi_\vartheta = v,$$

$$\operatorname{tg}\psi_p^{(b)} - \operatorname{tg}\psi_p^{(a)} = -\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}, \quad \operatorname{tg}\psi_\vartheta^{(b)} - \operatorname{tg}\psi_\vartheta^{(a)} = v_{ab}.$$

Im Gleichgewichtszustand ist also der Übergang aus einer Phase in die andere dann mit Wärmeaufnahme verknüpft, wenn er von der Phase mit größerem ψ_p zu der mit kleinerem, mit Volumenvergrößerung, wenn er von der Phase mit kleinerem ψ_ϑ zu der mit größerem verläuft.

Weiter liefert Gleichung (21) auf S. 6

$$(20) \qquad \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}}{\vartheta}\right) = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}) - (\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}) = -\omega'_{ab};$$

dabei bezieht sich ω_{ab} in (19) auf eine isothermische umkehrbare Umwandlung bei beliebig wechselndem Druck, ω'_{ab} hier auf eine beliebig irreversible Umwandlung unter konstantem Druck zwischen gleichen Grenztemperaturen.

Der Unterschied zwischen ω_{ab} und ω'_{ab} tritt recht anschaulich hervor, wenn man wiederum auch bei der ersteren Umwandlung p als konstant voraussetzt, dann beziehen sich beide Ausdrücke auf analoge Vorgänge bis auf die Umkehrbarkeit.

In Fig. 10 sind die Schnittkurven zweier Potentialflächen $\zeta^{(a)}$ und $\zeta^{(b)}$ mit einer Ebene $p = $ Konst. schematisch dargestellt; Übergänge der zweiten Art finden dabei zwischen den Punkten π', π'', π''' und π_1, π_2, π_3 statt, die auf den beiden Kurven senkrecht übereinander liegen.

Die oberen Punkte π', π'', π''' entsprechen metastabilen Zuständen; Übergänge von unten nach oben sind daher ausgeschlossen; die Übergänge von oben nach unten sind irreversibel, für sie gilt also die Formel (20). Gehen wir aber in den Schnittpunkt der beiden Kurven, so sind beide Phasen stabil und miteinander im Gleichgewicht; hier ist der Übergang umkehrbar, die Formel (19¹) gewinnt Gültigkeit, und in der Tat geht wegen $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$ hier ω'_{ab} in ω_{ab} über. Da in der Figur die a-Kurve die steilere ist, so wird nach dem eben Gesagten die Überführungswärme ω_{ab} im Schnittpunkt π positiv sein. —

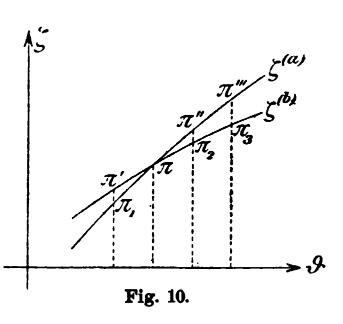


Fig. 10.

Stellt man in der Ebene $p = $ Konst. für die Umgebung des Schnittpunktes der $\zeta^{(a)}$- und der $\zeta^{(b)}$-Kurve die Potentiale durch Reihen nach steigenden Potenzen der Temperaturdifferenz $\vartheta - \vartheta_0 = \tau$ gegen die Gleichgewichtstemperatur ϑ_0 dar, schreibt also

$$\zeta^{(a)} = \zeta^0 + \tau a_1 + \tfrac{1}{2}\tau^2 a_2 + \ldots, \quad \zeta^{(b)} = \zeta^0 + \tau b_1 + \tfrac{1}{2}\tau^2 b_2 + \ldots,$$

so erhält man, da ω_{ab} sich auf $\tau = 0$ bezieht, und bei Beschränkung auf die Glieder zweiten Grades

$$\omega_{ab} = \vartheta_0(a_1 - b_1), \quad \omega_{ba} = -\vartheta_0(a_1 - b_1)$$

$$\omega'_{ab} = \vartheta_0(a_1 - b_1) + \tfrac{1}{2}(\vartheta^2 - \vartheta_0^2)(a_2 - b_2) \text{ für } \tau > 0,$$

$$\omega'_{ba} = -\vartheta_0(a_1 - b_1) + \tfrac{1}{2}(\vartheta_0^2 - \vartheta^2)(a_2 - b_2) \text{ für } \tau < 0.$$

Nun gilt nach Bd. 1, § 93 allgemein die Definition der spezifischen Wärme

$$\gamma = \frac{d\omega}{d\vartheta} = \vartheta \frac{d\eta}{d\vartheta}, \tag{21}$$

die bei Benutzung der Unabhängigen p und ϑ für $dp = 0$ liefert

$$\gamma_p = \vartheta \frac{\partial \eta}{\partial \vartheta};$$

dies führt jetzt in Übereinstimmung mit Formel (54[1]) in Bd. 1, § 95 auf

$$\gamma_p = -\vartheta \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \vartheta^2} \tag{22}$$

und ergibt

$$a_2 - b_2 = (\gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)})/\vartheta_0 .$$

Man erhält somit für die Wärmeaufwendung bei den irreversiblen Übergängen in der Umgebung des Gleichgewichtes der beiden Phasen

$$\omega'_{ab} = \omega_{ab} + \frac{\vartheta^2 - \vartheta_0^2}{2\vartheta_0}(\gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)}) \text{ für } \tau > 0,$$

$$\omega'_{ba} = -\omega_{ab} + \frac{\vartheta_0^2 - \vartheta^2}{2\vartheta_0}(\gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)}) \text{ für } \tau < 0.$$

Da die ersten Faktoren der zweiten Glieder rechts positiv sind, so ist die Wärmeaufwendung bei der irreversiblen Umwandlung größer oder kleiner als die bei der gleichgerichteten reversiblen, je nachdem die Differenz $\gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)}$ der spezifischen Wärmen positiv oder negativ ist. Wenn die Phase (a) diejenige mit der steileren Potentialkurve ist, so gilt $\omega_{ab} > 0$. — Nach (18[2]) ist $\partial\zeta/\partial p > 0$, nach (22) $\partial^2\zeta/\partial\vartheta^2 < 0$ und da im allgemeinen $\partial v/\partial p < 0$ ist, so gilt auch $\partial^2\zeta/\partial p^2 < 0$. Die Folgerungen hieraus für den Verlauf der ζ-Flächen sind in Fig. 1 und 10 bereits berücksichtigt.

§ 9. Die Sätze von Clapeyron und Clausius.

Bei Anwendung auf den Fall zweier koexistierender Phasen, d. h. auf Punkte der Grenzkurve zwischen ihren Gebieten, wollen wir die Formeln (19) schreiben

$$\frac{\bar{\partial}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)})}{\partial \vartheta} = -\eta_{ab} = -\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}, \quad \frac{\bar{\partial}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)})}{\partial p} = v_{ab}. \tag{23}$$

Nun gilt die Gleichung $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$ für alle Punkte der Grenzkurve $(a\,b)$, sie kann also auch längs derselben differentiiert werden, d. h., man kann bilden

$$\frac{\bar{\partial}}{\partial \vartheta}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)})\,\overline{d\vartheta} + \frac{\bar{\partial}}{\partial p}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)})\,\overline{dp} = 0\,,$$

wobei $\overline{d\vartheta}$ und $\overline{dp}$ die einander entsprechenden Inkremente von ϑ und p für ein Fortschreiten längs der Grenzkurve darstellen.

Unter Rücksicht auf (23) folgt hieraus $\omega_{ab}\overline{d\vartheta} = \vartheta v_{ab}\,\overline{dp}$ oder

$$\frac{\overline{d\vartheta}}{\overline{dp}} = \frac{\vartheta v_{ab}}{\omega_{ab}}\,, \tag{24}$$

eine äußerst wichtige allgemeine Formel, die bis auf einen unbestimmt gelassenen Faktor von Clapeyron[1]) auf Grund jetzt verlassener Anschauungen gefunden, von Clausius[2]) aus den Hauptsätzen der Thermodynamik abgeleitet ist.

Aus der Formel (23^1) läßt sich noch eine weitere wichtige Folgerung gewinnen, wenn man sie mit der allgemeinen Definition (21) der spezifischen Wärme kombiniert. Denn man erhält wegen $\eta_{ab} = \eta^{(b)} - \eta^{(a)}$ zunächst als für jeden Punkt der Grenzkurve gültig

$$\frac{\omega_{ab}}{\vartheta} = \eta^{(b)} - \eta^{(a)}\,,$$

also bei Differentiation längs der Grenzkurve

$$\bar{d}\left(\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}\right) = \overline{d\eta}^{(b)} - \overline{d\eta}^{(a)}\,,$$

oder bei Division durch die Projektion $d\vartheta$ des Linienelementes der Grenzkurve und Multiplikation mit ϑ wegen (21)

$$\vartheta\frac{\bar{d}}{d\vartheta}\left(\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}\right) = \frac{d\omega_{ab}}{d\vartheta} - \frac{\omega_{ab}}{\vartheta} = \overline{\gamma^{(b)}} - \overline{\gamma^{(a)}}\,, \tag{25}$$

wobei rechts die spezifischen Wärmen der beiden Phasen für Veränderungen längs der Grenzkurve $(a,\ b)$ stehen.

[1]) Clapeyron, Journ. de l'Ec. pol., T. 14, S. 172, 1834; Pogg. Ann. Bd. 59, S. 1843.

[2]) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368 u. 500, 1850.

$d\omega_{ab}/d\vartheta$ usf. ist ohne Strich gelassen, da ω_{ab} überhaupt nur für die Grenzkurve (ab) definiert ist.

Diese Formel, die einen Zusammenhang zwischen der Differenz jener spezifischen Wärmen und der Umwandlungswärme ω_{ab} statuiert, geht gleichfalls auf Clausius[1]) zurück. Sie läßt sich noch umgestalten, indem man die direkter Beobachtung nicht zugänglichen Funktionen $\overline{\gamma^{(a)}}$ und $\overline{\gamma^{(b)}}$ gemäß den allgemeinen Beziehungen für spezifische Wärmen ausdrückt. Wegen

$$\gamma = \frac{\vartheta d\eta}{d\vartheta} = \vartheta\left(\frac{\partial\eta}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\eta}{\partial p}\frac{dp}{d\vartheta}\right)$$

und $\dfrac{\partial\eta}{\partial p} = -\dfrac{\partial v}{\partial\vartheta}$, was aus Formel (18) folgt, hat man nämlich stets

$$\gamma = \gamma_p - \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\frac{dp}{d\vartheta}$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (39) auf S. 214 von Bd. I, also speziell auch

$$\bar{\gamma} = \gamma_p - \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}\overline{\frac{dp}{d\vartheta}}, \tag{26}$$

wobei für $\overline{dp/d\vartheta}$ der die Grenzkurven charakterisierende Wert, z. B. also der aus (24) folgende $\omega_{ab}/\vartheta v_{ab}$ zu setzen ist. Sonach erhält man wegen $v_b - v_a = v_{ab}$

$$\vartheta\frac{\bar{d}}{d\vartheta}\left(\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}\right) = \gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)} - \frac{\omega_{ab}}{v_{ab}}\frac{\partial v_{ab}}{\partial\vartheta},$$

d. h.

$$\begin{aligned}\frac{d\omega_{ab}}{d\vartheta} &= \gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)} + \omega_{ab}\left(\frac{1}{\vartheta} - \frac{1}{v_{ab}}\frac{\partial v_{ab}}{\partial\vartheta}\right)\\ &= \gamma_p^{(b)} - \gamma_p^{(a)} - \omega_{ab}\frac{\partial\ln(v_{ab}/\vartheta)}{\partial\vartheta}.\end{aligned} \tag{27}$$

Hierdurch[2]) ist die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck in benachbarten Punkten zu beiden Seiten der Grenzkurve mit der Umwandlungswärme und -dilatation verknüpft. Der rechts stehende Differential-

---

[1]) Clausius l. c. Formel III und V.
[2]) Thiesen, Drudes Ann., Bd. 9, S. 80, 1902.

quotient ist **partiell** und nicht etwa längs der Grenzkurve zu nehmen. —

Wir benutzen in dieser Darstellung konsequent Ableitungen, die sich auf die allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen stützen, weil dieselben besser als irgend andere den innern Zusammenhang der betreffenden Sätze hervortreten lassen. Indessen sind diese Ableitungen nicht immer die ursprünglichen und die direktesten. In beiden Hinsichten stehen ihnen häufig Überlegungen, die auf geeignet gewählten Kreisprozessen beruhen, voran. Um die Einfachheit zu zeigen, mit welcher dergleichen gelegentlich zum Ziele führen, mag ein so geleiteter Nachweis der Formel (25) hier Platz finden.

Zur Anwendung gelangt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der Bd. I, S. 206 dahin formuliert ist, daß für einen umkehrbaren Kreisprozeß

$$(28) \qquad (\int) \frac{\bar{d}\omega}{\vartheta} = 0$$

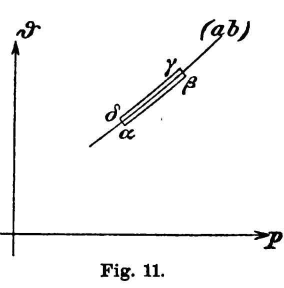


Fig. 11.

sein muß, unter $\bar{d}\omega$ die längs eines Linienelements bei der Temperatur ϑ zugeführte Wärmemenge verstanden. Der Kreisprozeß sei durch ein unendlich kleines Kurvenviereck $(\alpha\beta\gamma\delta)$ in der $p\vartheta$-Ebene gegeben (Fig. 11), von dem zwei Seiten einem Element der Grenzkurve (ab) unendlich nahe und parallel verlaufen, die beiden andern sie etwa normal schneiden. Die vorige Gleichung stellt sich also in der Form dar

$$\left(\frac{\bar{d}\omega}{\vartheta}\right)_{\alpha\beta} + \left(\frac{\bar{d}\omega}{\vartheta}\right)_{\beta\gamma} + \left(\frac{\bar{d}\omega}{\vartheta}\right)_{\gamma\delta} + \left(\frac{\bar{d}\omega}{\vartheta}\right)_{\delta\alpha} = 0;$$

hierin ist, falls $\alpha\delta$ der Temperatur ϑ, $\beta\gamma$ der Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ entspricht,

$$\bar{d}\omega_{\alpha\beta} = \overline{\gamma^{(a)}}d\vartheta, \quad \bar{d}\omega_{\beta\gamma} = (\omega_{ab})_{\vartheta + d\vartheta},$$
$$\bar{d}\omega_{\gamma\delta} = -\overline{\gamma^{(b)}}\,d\vartheta, \quad \bar{d}\omega_{\delta\alpha} = -(\omega_{ab})_{\vartheta},$$

und es kann in dem ersten und dem dritten Glied ϑ als gleich betrachtet werden. Somit erhält man

$$(\overline{\gamma^{(a)}} - \overline{\gamma^{(b)}})\frac{1}{\vartheta} + \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}\right) = 0,$$

was offenbar mit (25) identisch ist.

§ 10. Gesetze für Tripelpunkte.

Die vorstehenden Formeln gelten für die Grenzkurven zwischen den Phasengebieten; aus ihnen folgen spezielle Bedingungen für die Schnittpunkte dieser Kurven, d. h. für die dreifachen Punkte oder Tripelpunkte. Da nach (19) ω_{ab} und v_{ab} je durch die Differenz zweier Ausdrücke dargestellt sind, die sich auf die einzelne Phase beziehen, so ergibt sich für die Umgebung des dreifachen Punktes (abc), wo ϑ als konstant anzusehen ist, ohne weiteres

$$\omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ca} = 0, \quad v_{ab} + v_{bc} + v_{ca} = 0. \tag{29}$$

Den ersten Satz hätte man auch durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes, d. h. der Gleichung (28) auf eine unendlich kleine geschlossene Kurve um den dreifachen Punkt gewinnen können; der letzte ist durch die bloße geometrische Anschauung ableitbar.

Die Formeln gestatten eine interessante Folgerung, wenn man sie mit der Gleichung (24) nach deren Anwendung auf die drei in dem Punkte $(a\,b\,c)$ zusammentreffenden Grenzkurven (ab), (bc), (ca) kombiniert. So liefern die Beziehungen

$$\omega_{ab} = \vartheta v_{ab}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ab}, \quad \omega_{bc} = \vartheta v_{bc}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{bc}, \quad \omega_{ca} = \vartheta v_{ca}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ca} \tag{30}$$

mit (29) zusammen die Möglichkeit, den Differentialquotienten $\overline{dp}/d\vartheta$ resp. $\overline{d\vartheta}/dp$ für die eine Grenzkurve zu berechnen, wenn die beiden anderen, sowie die ihren Grenzkurven entsprechenden Volumenänderungen oder Umwandlungswärmen bekannt sind. Z. B. folgt aus (30) durch Summation nach (29^1)

$$0 = v_{ab}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ab} + v_{bc}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{bc} + v_{ca}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ca}, \tag{31}$$

wozu dann noch die Gleichung (29^2) zu nehmen ist. Analog gilt neben (29^1)

$$(32) \qquad 0 = \omega_{ab}\left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{ab} + \omega_{bc}\left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{bc} + \omega_{ca}\left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{ca}.$$

Unter Umständen sind auch Beziehungen von der Form

$$(33) \qquad \omega_{ca} + \vartheta\left(v_{ab}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ab} + v_{bc}\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{bc}\right) = 0,$$

die sich durch Summation nur zweier Gleichungen von der Form (30) und Benutzung von (29^1) ergeben, von Interesse.

Haben v_{ab} und v_{bc} gleiches Vorzeichen, ist also v_{ca} absolut genommen größer als jedes von ihnen, so gibt die aus (31) und (29^2) folgende Formel

$$v_{ab}\left(\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ab} - \left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ca}\right) = v_{bc}\left(\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ca} - \left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{bc}\right)$$

das Resultat, daß

$$\left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ab} \gtrless \left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{ca} \gtrless \left(\frac{\overline{dp}}{d\vartheta}\right)_{bc}$$

sein muß. Analog folgt, wenn ω_{ab} und ω_{bc} gleiches Vorzeichen haben und somit ω_{ca} absolut genommen größer ist als jedes von ihnen,

$$\left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{ab} \gtrless \left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{ca} \gtrless \left(\frac{\overline{d\vartheta}}{dp}\right)_{bc}.$$

Bezüglich der von $-\frac{1}{2}\pi$ bis $+\frac{1}{2}\pi$ zu zählenden Neigung gegen die ϑ-Achse nimmt sonach diejenige Grenzkurve die mittlere Lage ein, für welche die Volumenänderung, und bezüglich der Neigung gegen die p-Achse diejenige, für welche die Umwandlungswärme die größte ist.

§ 11. Empirische Bestimmung der spezifischen Potentiale.

Bei der Rolle, welche in Fragen des thermodynamischen Gleichgewichtes die spezifischen Potentiale $\zeta^{(i)}$ der einzelnen Phasen spielen, drängt sich die Frage auf, welche Hilfsmittel wir denn besitzen, um diese Größen für irgend eine Substanz zu bestimmen.

Hierzu bemerken wir, daß nach den Formeln (18) für jede Phase (i) die Beziehungen gelten

$$\frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial \vartheta} = -\eta^{(i)}, \quad \frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial p} = v^{(i)}; \tag{34}$$

da wir nun das spezifische Volumen $v^{(i)}$, wenngleich mitunter nicht ohne Schwierigkeit, als Funktion von p und ϑ beobachten können, so dürfen wir jedenfalls $\partial \zeta^{(i)}/\partial p$ in der ganzen $p\vartheta$-Ebene als eine bekannte Funktion dieser Größen betrachten.

Die spezifische Entropie $\eta^{(i)}$ ist keine der direkten Messung zugängliche Größe; bestimmbar ist bis zu einem gewissen Grade die zu einer umkehrbaren Veränderung $dp, d\vartheta$ aufzuwendende Wärmemenge

$$\bar{d}\omega^{(i)} = \vartheta\, d\eta^{(i)} = \vartheta\left(\frac{\partial \eta^{(i)}}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial \eta^{(i)}}{\partial p} dp\right)$$

oder kürzer

$$\bar{d}\omega^{(i)} = \gamma_p^{(i)} d\vartheta + \lambda^{(i)} dp,$$

wobei $\gamma_p^{(i)}$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck, $\lambda^{(i)}$ die latente Wärme der Druckänderung für die Phase (i) bezeichnet. Nach (34) ist dabei

$$\lambda^{(i)} = \vartheta \frac{\partial \eta^{(i)}}{\partial p} = -\vartheta \frac{\partial v^{(i)}}{\partial \vartheta},$$

und hierin stellt $\partial v^{(i)}/v^{(i)} \partial \vartheta$ den Koeffizienten der thermischen Dilatation bei konstantem Druck dar. $\gamma_p^{(i)}$ und $\lambda^{(i)}$ können somit als beobachtbar gelten.

Da nach der Definition beider Größen

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\gamma_p^{(i)}}{\vartheta}\right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\lambda^{(i)}}{\vartheta}\right)$$

ist, so gilt

$$\lambda^{(i)} = \vartheta \int \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\gamma_p^{(i)}}{\vartheta}\right) d\vartheta + F(p), \quad \gamma_p^{(i)} = \vartheta \int \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\lambda^{(i)}}{\vartheta}\right) dp + f(\vartheta),$$

unter $F(p)$ eine unbekannte Funktion des Druckes, unter $f(\vartheta)$ eine eben solche der Temperatur verstanden.

Hieraus folgt, daß die experimentelle Bestimmung von $\gamma_p^{(i)}$ als Funktion von p und ϑ und die Beobachtung von $\lambda^{(i)}$ als Funktion von p allein, oder aber (noch bequemer,

da die Kenntnis des Gesetzes für $v^{(i)}$ schon vorausgesetzt ist) die Bestimmung von $\lambda^{(i)}$ als Funktion von p und ϑ und von $\gamma_p^{(i)}$ als Funktion von ϑ allein zur Ableitung der vollständigen Werte

$$\frac{\partial \eta^{(i)}}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial^2 \zeta^{(i)}}{\partial \vartheta^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \eta^{(i)}}{\partial p} = -\frac{\partial^2 \zeta^{(i)}}{\partial p \, \partial \vartheta}$$

ausreicht.

Aus ihnen ergibt sich dann durch Integration $\partial \zeta^{(i)}/\partial \vartheta$ bis auf eine additive Konstante und, nach Heranziehung des Wertes von $\partial \zeta^{(i)}/\partial p$, durch abermalige Integration der Ausdruck für $\zeta^{(i)}$ selbst bis auf eine additive lineäre Funktion von ϑ, so daß wir setzen können

$$\zeta^{(i)} = \Phi^{(i)}(p, \vartheta) + k^{(i)} \vartheta + h^{(i)}, \tag{35}$$

worin $\Phi^{(i)}$ eine bekannte Funktion, die $k^{(i)}$ und $h^{(i)}$ aber unbekannte Konstanten bezeichnen.

Wir wollen annehmen, daß diese Bestimmung für jede Phase des Systemes durchgeführt wäre; es bleibt dann noch die Frage, inwieweit die Konstanten $k^{(i)}$ und $h^{(i)}$ willkürlich sind.

Die Ausdrücke für die Potentiale $\zeta^{(i)}$ selbst treten nur in den Gleichungen für die Grenzkurven auf; für die Grenzkurve (ab) gilt beispielsweise

$$\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$$

d. h.

$$\Phi^{(a)} - \Phi^{(b)} + \vartheta (k^{(a)} - k^{(b)}) + h^{(a)} - h^{(b)} = 0 .$$

Da nun die Grenzkurven eine durch die Natur des Systems völlig bestimmte Form und Lage haben, so ist weder $k^{(a)} - k^{(b)}$ noch $h^{(a)} - h^{(b)}$ verfügbar. Man darf also k und h für eine Phase (1) willkürlich vorschreiben; dann sind zunächst für diejenigen anderen (2), (3), (4), . . . welche mit (1) koexistieren können, die h und k bestimmt, wenn von jeder der Grenzkurven (1, 2), (1, 3), (1, 4), . . . zwei Punkte bekannt sind. Die eventuellen Grenzkurven (2, 3), (2, 4), (3, 4) folgen hieraus, aber jede weitere Phase erfordert zur Bestimmung ihres Potentiales die Festlegung zweier Punkte ihrer Grenzkurven gegen ein Gebiet, in dem $\zeta^{(a)}$ völlig bekannt ist. —

Eine andere Bestimmungsweise der Konstanten wird durch die Formel (19^1), d. h. durch die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\zeta^{(b)} - \zeta^{(a)}) = -\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}$$

an die Hand gegeben, die bei Einführung des Wertes (35) die Form annimmt

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}(\Phi^{(b)} - \Phi^{(a)}) + k^{(b)} - k^{(a)} = -\frac{\omega_{ab}}{\vartheta}.$$

Man erkennt, daß bei willkürlich vorgeschriebenem $k^{(1)}$ die Umwandlungswärme ω_{12}, ω_{13}, $\omega_{14}, \ldots$ für je eine Stelle der das Phasenbereich (1) begrenzenden Kurven (1, 2), (1, 3), (1, 4), ... die $k^{(2)}$, $k^{(3)}$, $k^{(4)}$, ... bestimmt.

Die Konstanten h folgen dann, wenn nur je ein Punkt der betreffenden Grenzkurven vorgeschrieben ist. Die Ausdehnung dieses Verfahrens auf andere als benachbarte Phasen ist klar.

§ 12. Andere Problemstellungen. Eine allgemeine Bemerkung.

Im vorstehenden sind wir von der einfachsten und zugleich praktisch wichtigsten Fragestellung nach dem Zustand stabilen Gleichgewichtes bei vorgeschriebenen p und ϑ ausgegangen, die sich auch dadurch besonders empfiehlt, daß die Abhängigkeit der Potentiale von p und ϑ relativ einfach bestimmbar ist. Es ist aber klar, daß noch andere Probleme möglich und bedeutungsvoll sind. So kann man z. B. neben ϑ (oder neben p) das Gesamtvolumen $V = \Sigma m^{(i)} v^{(i)}$ vorschreiben und dann neben dem zugehörigen p (oder ϑ) die Verteilung der Masse zwischen die verschiedenen Phasen suchen.

Für den ersten Fall lauten die Bedingungen nach (6) auf S. 4

$$\Sigma m^{(i)} \zeta^{(i)} - Vp = \text{Minimum},$$

während $\Sigma m^{(i)} = M$, $\Sigma m^{(i)} v^{(i)} = V$ unveränderlich vorgeschrieben sind. Sie liefern nach der S. 26 erwähnten Methode die Formel

$$\Sigma \left[(\zeta^{(i)} + \Lambda + K v^{(i)})\, \delta m^{(i)} + m^{(i)} \left(\frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial p} - v^{(i)} + K \frac{\partial v^{(i)}}{\partial p} \right) \delta p \right] = 0,$$

in der Λ und K zunächst unbestimmte Faktoren bezeichnen. Sind alle $\delta m^{(i)}$ willkürlich, so gibt dies bei n Phasen n Glei-

chungen von der Form

$$\zeta^{(i)} + \Lambda + K v^{(i)} = 0 ,$$

daneben die Bedingung

$$\Sigma m^{(i)} \left(\frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial p} - v^{(i)} + K \frac{\partial v^{(i)}}{\partial p} \right) = 0 ,$$

die sich wegen (34^2) auf $K = 0$ reduziert. Wir gelangen somit zu der alten Bedingung $\zeta^{(i)} + \Lambda = 0$ zurück. Dasselbe gilt in dem zweiten Fall, daß p und V vorgeschrieben sind.

Etwas anders ist das Problem anzugreifen, wenn neben V die Gesamtenergie E gegeben ist, wenn also etwa das System in irgend einem Anfangszustand, der kein Gleichgewichtszustand ist, in ein Gefäß eingeschlossen und ohne Wärme- und Arbeitszufuhr sich selbst überlassen wird.[1]) Hier ist nach S. 359 in Bd. I die Bedingung des Gleichgewichts die, daß die Entropie $H = \Sigma m^{(i)} \eta^{(i)}$ des Systems ein Maximum annehmen muß.

Alle diese Fälle unterscheiden sich von dem von uns an die Spitze gestellten dadurch, daß bei ihnen nicht nur die Phasen bestimmt werden, welche nebeneinander unter den gegebenen Umständen im Gleichgewicht sein können, sondern (innerhalb gewisser Einschränkungen) auch die Masse jeder einzelnen von ihnen, die mit den gestellten Bedingungen vereinbar ist; diese Größen bleiben bei der früheren Fragestellung unbestimmt, da für sie nur die einzige Bedingung $\Sigma m^{(i)} = M$ vorgeschrieben war. Dagegen bestehen für sie z. B. bei dem letztgenannten Problem die drei Gleichungen

$$\Sigma m^{(i)} = M, \quad \Sigma m^{(i)} v^{(i)} = V, \quad \Sigma m^{(i)} \varepsilon^{(i)} = E,$$

und da gezeigt ist, daß im allgemeinen höchstens drei Phasen miteinander im Gleichgewicht verharren können, so reichen diese Gleichungen zur Bestimmung der betreffenden drei $m^{(i)}$ gerade aus. Mögliche Zustände sind dabei natürlich nur solche, für welche alle drei Massen $m^{(i)}$ sich positiv finden.

In den erstgenannten Fällen gegebener p und V oder ϑ und V bestehen zwischen den Massen $m^{(i)}$ nur die beiden Gleichungen $\Sigma m^{(i)} = M$ und $\Sigma m^{(i)} v^{(i)} = V$; hieraus folgt, daß für die dreifachen Punkte, wo drei Phasen koexistieren

[1]) Planck, Thermodynamik S. 122 u. f.

können, die bezüglichen Massen nicht vollständig bestimmt sind, sondern ein Freiheitsgrad der Umwandlung zwischen ihnen mit dem Problem vereinbar bleibt. Bei nur zwei koexistierenden Phasen sind dagegen die Massen völlig bestimmt.

Weiter ist zu bemerken, daß die Frage nach der Stabilität des Gleichgewichts bei den neuen Bedingungen eine etwas ausführlichere Behandlung verlangt. Bei unserem Problem lehrte die unmittelbare Anschauung, daß das Potential $Z = \Sigma m^{(i)} \zeta^{(i)}$ in bezug auf die $m^{(i)}$ ein Minimum ist, wenn alle Massen den Phasen angehören, die bei den gegebenen p und ϑ das kleinste Potential besitzen. Hier, bei der Abhängigkeit von noch anderen Variabeln, wird hingegen jedesmal das Vorzeichen der zweiten Variation der zu einem Maximum oder Minimum zu machenden Funktion zu untersuchen sein.

In dem ersten oben behandelten Falle, wo $\Sigma m^{(i)} \zeta^{(i)} - Vp$ bei konstantem V und konstantem M durch p und die $m^{(i)}$ zu einem Minimum werden sollte, kommt z. B. die zweite Variation

$$\Sigma m^{(i)} \frac{\partial^2 \zeta^{(i)}}{\partial p^2} (\delta p)^2 = \Sigma m^{(i)} \frac{\partial v^{(i)}}{\partial p} (\delta p)^2$$

in Betracht. Damit dieselbe für beliebige $m^{(i)}$ negativ sei, muß für jede der koexistierenden Phasen $\partial v^{(i)} / \partial p < 0$ sein, — ein Resultat, das unmittelbar einleuchtet, da ein Körper, dessen Volumen unter konstanter Temperatur bei abnehmendem Druck selbst abnimmt, ersichtlich kein stabiles mechanisches Gleichgewicht annehmen kann.

Der Raum gestattet nicht, auf die zahlreichen, sich hier eröffnenden Fragen einzugehen. Indessen haben viele von ihnen keine direkte Beziehung zu wirklich angestellten Beobachtungen, deren Erklärung ja unsere vornehmste Aufgabe sein muß. —

Wir schließen den Abschnitt mit einer allgemeinen Bemerkung. In den vorstehenden Paragraphen ist eine erhebliche Zahl merkwürdiger und wichtiger Beziehungen zwischen verschiedenen thermodynamischen Funktionen abgeleitet worden, die man zunächst nur als Gegenstände der Prüfung der Theorie durch die Erfahrung betrachten möchte. Indessen liegt hierin nur ein Teil ihrer Bedeutung. Manche der vorkommenden Funktionen sind der direkten Beobach-

tung sehr wenig oder gar nicht zugänglich, wie z. B. die spezifischen Wärmen $\overline{\gamma^{(a)}}$ und $\overline{\gamma^{(b)}}$ längs der Grenzkurve (ab); für andere, leichter beobachtbare, wie z. B. v_{ab} und ω_{ab}, kennt man bei den in Betracht kommenden weiten Bereichen keine Gesetze in geschlossener Form, die ihre Abhängigkeit von den Variabeln, z. B. von p und ϑ darstellen. In beiden Fällen können die abgeleiteten Beziehungen zur Erweiterung unserer Kenntnisse beitragen, indem sie numerische Bestimmungen oder Gesetzmäßigkeiten vermitteln, die ohne ihre Hilfe nicht zu gewinnen wären.

Das Gebiet der thermisch-chemischen Umsetzungen unterscheidet sich hierdurch merklich von dem der thermisch-mechanischen. Bei letzteren kommen die wichtigsten Fragen schon in so kleinen Wertbereichen der Unabhängigen zur Geltung, daß man sich für die Abhängigen häufig mit sehr abgekürzten Potenzentwicklungen begnügen konnte, oder es handelte sich um ideale Gase, in bezug auf welche die bezüglichen Gesetzmäßigkeiten innerhalb weiter Bereiche als bekannt gelten konnten. In unserem Gebiete liegen die Verhältnisse im allgemeinen viel schwieriger. Die Beschränkung auf abgekürzte Potenzentwicklungen ist nur in Ausnahmefällen zulässig; meistens handelt es sich um große Bereiche der Unabhängigen und komplizierte, noch keineswegs genügend aufgeklärte Abhängigkeiten. Demgemäß ist die Verwertung der Endformeln der Theorie häufig umständlich und nicht ohne Künstlichkeit ausführbar, auch fehlen zumeist noch die nötigsten experimentellen Resultate. Die Schwierigkeit der Verhältnisse gestattet die Durchführung der Probleme nur in gewissen speziellen Fällen, von denen wir das wichtigste im folgenden voranstellen.

II. Abschnitt.

Spezielle Untersuchung einzelner Übergangsgebiete, insbesondere derjenigen der Verdampfung und Sublimation.

§ 13. Allgemeine Beziehungen.

Die Eigenschaften eines im Gleichgewicht befindlichen Systems zweier Phasen besitzen ebenso wegen der theoretischen Fragen, wie wegen der praktischen Anwendungen, die sich an dieselben knüpfen, eine ganz hervorragende Bedeutung. Für ihre Entwicklung empfiehlt sich — wie bereits angekündigt — eine von der oben hauptsächlich benutzten abweichende geometrische Darstellung. Da die Zustände, um die es sich handelt, auf den cylindrischen Teilen der Volumenfläche liegen, und diese sich auf die $p\vartheta$-Ebene als blose Kurven projizieren, so werden in jener Ebene zwar Änderungen von p oder ϑ, nicht aber solche des Mischungsverhältnisses eine Darstellung gewinnen können; man wird daher, wo es sich um letztere handelt, vorziehen, die Vorgänge in der pv- oder der ϑv-Ebene zu verfolgen. Wir werden uns zunächst der letzteren bedienen. Zur Wahrung des Zusammenhanges mit den Figuren des ersten Teiles empfiehlt es sich dabei, die v-Achse als Abszissenachse zu wählen.

Um zu übersehen, wie sich ein Übergangsgebiet in solch einer $v\vartheta$-Ebene darstellt, denken wir uns gemäß dem S. 21 Gesagten etwa die in § 6 besprochene v-Fläche mit ihrem Achsenkreuz $p\vartheta v$ so gestellt, daß die v-Achse horizontal nach rechts, die p-Achse horizontal nach hinten liegt, die

ϑ-Achse vertikal steht, und projizieren eines der cylindrischen Übergangsgebiete durch Gerade parallel der p-Achse auf die $v\vartheta$-Ebene. Wir erhalten so ein Flächenstück, das im allgemeinen nach oben und nach unten durch horizontale Gerade begrenzt wird. Denn jede Übergangskurve in der $p\vartheta$-Ebene geht von einem dreifachen Punkt aus und endet, wenn sie nicht ins Unendliche oder gegen eine Koordinatenachse verläuft, in einem solchen. Ein dreifacher Punkt in der $p\vartheta$-Ebene entspricht aber in der $v\vartheta$-Ebene einer horizontalen Geraden. Außer durch diese Geraden ist ein Übergangsgebiet noch durch zwei rechts und links verlaufende Kurven begrenzt, jenseits deren das Gebiet der einzelnen Phasen beginnt. Das Kurvenviereck $abcd$ in Fig. 12 soll die Gestalt eines solchen Übergangsgebietes veranschaulichen.

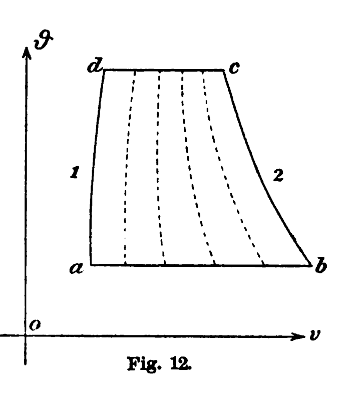


Fig. 12.

Wir wollen in Vereinfachung der früheren Bezeichnung die in der $v\vartheta$-Ebene links liegende Phase, als die erste, durch einen, die rechts liegende, als die zweite, durch zwei obere Indices an den betreffenden Symbolen andeuten. Es gilt dann also z. B.

$$(36)\quad V = m'v' + m''v'',\quad E = m'\varepsilon' + m''\varepsilon'',\quad H = m'\eta' + m''\eta'',$$

wobei v', v'' die früheren $v^{(a)}$, $v^{(b)}$ auf der Grenzkurve (ab) vertreten.

Führen wir das Verhältnis x der Masse der zweiten Phase zu der Gesamtmasse (ihre relative Masse) durch die Formeln

$$(37)\qquad \frac{m''}{M} = x,\quad \frac{m'}{M} = 1 - x$$

ein, so ergibt sich aus (36^1) für das spezifische Volumen v des Gemisches

$$(38)\qquad v = (1 - x)v' + xv''.$$

Wir werden x weiterhin öfter als die eine (intermediäre) Unabhängige führen; als die zweite werden wir ϑ bevor-

zugen, das in dem betrachteten Gebiet mit p durch die Gleichung der Grenzkurve der beiden Phasen in der $p\vartheta$-Ebene

$$G(p, \vartheta) = 0 \tag{39}$$

verbunden ist. v' und v'' sind von x unabhängig, also Funktionen von ϑ allein, da p durch (39) mit diesem verbunden ist; v hängt gemäß (38) von x und ϑ ab.

Betrachtet man v und ϑ als die Unabhängigen, so bestimmt sich x aus (38) gemäß der Formel

$$x = \frac{v - v'}{v'' - v'}; \tag{40}$$

$x =$ Konst. gibt ein Kurvensystem, dessen Einzelkurven Zustände gleicher Mischungsverhältnisse verbinden und kurz **Mischungskurven** genannt werden mögen. $x = 0$ entspricht dem alleinigen Vorhandensein der ersten, $x = 1$ demjenigen der zweiten Phase; ersteres bestimmt sonach die linke, letzteres die rechte Grenzkurve des Übergangsgebietes in der $v\vartheta$-Ebene.

Für die nächsten Anwendungen auf die Verdampfungsgebiete, wo die erste Phase dem festen oder flüssigen, die zweite dem dampfförmigen Vorkommen entspricht, ist die Bemerkung nützlich, daß nach der Erfahrung das spezifische Volumen v' für feste und flüssige Körper an der linken Grenzkurve mit wachsender Temperatur (wenig) zu-, dasjenige v'' ihrer (gesättigten) Dämpfe an der rechten Grenzkurve gleichzeitig (stark) abnimmt. Mit wachsender Temperatur wächst nämlich innerhalb der Verdampfungsgebiete auch der Druck, und von den beiden in entgegengesetztem Sinne wirkenden Einflüssen (Druck- und Temperatursteigerung) überwiegt bei den gesättigten Dämpfen der erstere, bei festen und flüssigen Körpern im Verdampfungszustand der letztere.

Demgemäß ist die Gestalt der Verdampfungsgebiete in der $v\vartheta$-Ebene in der Tat die in der Fig. 12 dargestellte, und die Dampf- oder Mischungskurven schließen sich den Grenzkurven in der dort angedeuteten Weise an.

Wären v' und v'' als Funktionen von ϑ bekannt, so wäre die wirkliche Konstruktion der Grenz- und Mischungskurven sogleich ausführbar. Dies ist aber innerhalb größerer Wertbereiche von ϑ keineswegs der Fall. Über die Hilfs-

mittel, diese Lücke für Dämpfe auszufüllen, wird später gesprochen werden; für feste und flüssige Körper genügt im allgemeinen die Darstellung durch eine Reihe nach steigenden Potenzen der von geeigneten Normalwerten aus gerechneten Drucke und Temperaturen, und hieraus ergibt sich das hier in Betracht kommende Gesetz für v' an der linken Grenzkurve, indem man in diese Reihe die für das Übergangsgebiet charakteristische Beziehung (39) zwischen Temperatur und Druck einführt. —

Die vollständige Änderung von v bestimmt sich nach (38) durch

$$(41) \qquad dv = (v'' - v')\,dx + \left((1-x)\frac{dv'}{d\vartheta} + x\frac{dv''}{d\vartheta}\right)d\vartheta\,.$$

Ist das System in ein Gefäß mit starren Wänden eingeschlossen, also $dv = 0$, so ergibt dies

$$(42) \qquad dx = -\left((1-x)\frac{dv'}{d\vartheta} + x\frac{dv''}{d\vartheta}\right)\frac{d\vartheta}{v'' - v'}\,,$$

d. h., bei einer Steigerung der Temperatur nimmt die Masse der zweiten Phase zu oder ab, je nachdem der rechts stehende Faktor von $d\vartheta$ positiv oder negativ ist.

Der Nenner $v'' - v'$ ist nach der Annahme stets positiv. Von den Differentialquotienten $dv'/d\vartheta$ und $dv''/d\vartheta$ ist in vielen wichtigen Fällen der erste positiv, der zweite negativ. Handelt es sich z. B. um ein System aus Flüssigkeit und Dampf, so ist nach obigem für die Flüssigkeit $dv'/d\vartheta$ positiv, für Dampf $dv''/d\vartheta$ negativ.

Hieraus folgt, daß in den genannten Fällen das Vorzeichen von dx wesentlich von der Größe von x abhängt; bei großem x, also bei w e n i g Flüssigkeit, wird $dx/d\vartheta$ positiv bei kleinem x, also v i e l Flüssigkeit, wird $dx/d\vartheta$ negativ, sein; im ersten Falle wird bei Temperatursteigerung weitere Verdampfung, im letzteren Kondensation eintreten. In der Tat: bei w e n i g Flüssigkeit wird deren thermische Dilatation dem Dampfe nicht merklich Raum wegnehmen, umgekehrt dagegen in dem Falle, daß die Flüssigkeit das vorhandene Volumen zum großen Teil oder gar fast vollständig erfüllt.

§ 14. Arbeits- und Wärmeaufwand, Energie und Entropie in einem Übergangsgebiete.

Wenn es sich (wie hier zunächst angenommen) nur um zwei Phasen, also um eine einzige Art des Überganges handelt, können wir die im vorigen Abschnitt benutzten Bezeichnungen noch weiter vereinfachen. Demgemäß setzen wir fernerhin die Volumenänderung der Masseneinheit beim Übergang von der Phase (1) in die Phase (2)

$$v'' - v' = u \tag{43}$$

statt, wie bisher, $= v_{12}$, ebenso schreiben wir die Umwandlungswärme der Masseneinheit bei dem gleichen Vorgang

$$\vartheta(\eta'' - \eta') = \lambda \tag{44}$$

anstatt, wie bisher, ω_{12}; letzteres im Einklang mit Bd. I, S. 213,

Für die Arbeit, welche an der Masseneinheit des Gemisches aus zwei koexistierenden Phasen geleistet werden muß, um x um dx, ϑ um $d\vartheta$ zu vergrößern, erhalten wir, da nach (38)

$$v = v' + xu$$

ist, den Ausdruck

$$\bar{d}\alpha = -p\,dv = -p\,(dv' + d(xu)). \tag{45}$$

Dabei gilt zwischen u und λ nach (24) die Gleichung

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta u}{\lambda}, \tag{46}$$

wobei jetzt der auf das Übergangsgebiet hinweisende Strich über dem Differentialquotienten fortgelassen worden ist. Man kann Formel (45) schreiben

$$\bar{d}\alpha = -p\,dv' - d(pxu) + xu\,dp$$

und durch Benutzung von (46) auch bilden

$$\bar{d}\alpha = -p\,dv' - d(pxu) + \frac{x\lambda}{\vartheta}\,d\vartheta. \text{ —} \tag{47}$$

Die Wärmemenge $\bar{d}\Omega$, die der Gesamtmasse des Gemisches zweier koexistierenden Phasen zugeführt werden muß, um die Änderungen dx, $d\vartheta$ hervorzubringen, ist jedenfalls durch einen Ausdruck von der Form

$$\bar{d}\Omega = \Omega_1\, dx + \Omega_2\, d\vartheta$$

gegeben. Der erste Teil stellt die Aufwendung bei isothermer Überführung der Masse $dm'' = M\,dx$ aus der ersten in die zweite Phase dar, und Ω_1 wird demgemäß mit $M\lambda$ identisch sein. Der zweite Teil Ω_2 enthält die Aufwendung, die eine Temperaturänderung ohne Änderung des Mischungsverhältnisses verlangt. Da hierbei keine Umwandlung stattfindet, so kann man bei diesem Prozeß die beiden Phasen durch eine feste Wand getrennt denken und erhält nach der Definition von spezifischer Wärme sogleich $\Omega_2 = m'\bar{\gamma}' + m''\bar{\gamma}''$, wobei $\bar{\gamma}'$ und $\bar{\gamma}''$ (gleichbedeutend mit $\overline{\gamma^{(a)}}$ und $\overline{\gamma^{(b)}}$ auf S. 31) die spezifischen Wärmen der beiden Phasen bei derjenigen Veränderung bezeichnen, die sie trotz der Temperaturerhöhung zur Koexistenz befähigt erhält. In der Tat sollen ja auch nach der Temperaturänderung die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht verharren.

Es wird hiernach

$$\bar{d}\Omega = M\lambda\, dx + (m'\bar{\gamma}' + m''\bar{\gamma}'')\, d\vartheta\,,$$

oder bei Beziehung auf die Masseneinheit wegen (37)

$$\bar{d}\omega = \lambda\, dx + ((1-x)\bar{\gamma}' + x\bar{\gamma}'')\, d\vartheta\,. \tag{48}$$

Dabei besteht zwischen $\bar{\gamma}'$, $\bar{\gamma}''$ und λ nach (25) die Beziehung

$$\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right) = \frac{d\lambda}{d\vartheta} - \frac{\lambda}{\vartheta} = \bar{\gamma}'' - \bar{\gamma}'\,, \tag{49}$$

so daß man auch schreiben kann

$$\begin{aligned} \bar{d}\omega &= \lambda\, dx + \left(\bar{\gamma}' + x\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right)\right) d\vartheta \\ &= \bar{\gamma}'\, d\vartheta + \vartheta\, d\left(\frac{\lambda x}{\vartheta}\right). \text{ —} \end{aligned} \tag{50}$$

Wir machen beiläufig auf den Zusammenhang aufmerksam, in dem die Gleichung (48) mit der allgemeinen Formel (29) aus Bd. 1, § 94 steht, welche für die Masseneinheit eines beliebigen Mediums gilt, dessen Zustand außer durch die absolute Temperatur ϑ noch durch irgend eine andere Unabhängige x bestimmt wird, und lautet

$$(51) \qquad \bar{d}\,\omega = \gamma_x\, d\vartheta + \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) dx\,.$$

Nimmt man als Resultat der Beobachtung hinzu, daß in dem betrachteten Gebiete p nicht von x abhängt, und setzt daher $\partial p/\partial\vartheta = dp/d\vartheta$, $\partial p/\partial x = 0$, so erhält man

$$\bar{d}\,\omega = \gamma_x\, d\vartheta + \vartheta \frac{dp}{d\vartheta}\frac{\partial v}{\partial x}\, dx\,.$$

v ist eine Funktion von ϑ und x, $\partial v/\partial x$ bedeutet also die Änderung des spezifischen Volumens, wenn bei konstanter Temperatur x um Eins, d. h. also von 0 bis 1 wächst. Nach der Bedeutung von x stellt also $\partial v/\partial x$ die Volumenänderung u der Masseneinheit beim Übergang aus der Phase (1) in die Phase (2) dar, und wir haben

$$\bar{d}\,\omega = \gamma_x\, d\vartheta + \vartheta \frac{dp}{d\vartheta}\, u\, dx\,.$$

Die Vergleichung dieser Formel mit (48) ergibt

$$\gamma_x = (1-x)\,\bar{\gamma}' + x\bar{\gamma}'', \quad \lambda = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} u\,;$$

die erste Beziehung entspricht genau dem zur Bestimmung von Ω_2 Gesagten, die letzte ist mit Formel (46) identisch und vorstehendes gibt für jene eine von der früheren der Form nach abweichende, obwohl inhaltlich übereinstimmende, zweite Ableitung. —

Die Gleichungen (47) und (50) sind streng. Aus ihnen folgt für das Differential der Energie der Volumeneinheit

$$d\varepsilon = (\lambda - pu)\, dx + \left(\bar{\gamma}' - p\frac{dv'}{d\vartheta} + x\left(\vartheta \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right) - p\frac{du}{d\vartheta}\right)\right) d\vartheta\,,$$

oder bei Berücksichtigung von (46) auch

$$(52) \qquad d\varepsilon = d\,[x(\lambda - pu)] + \left(\bar{\gamma}' - p\frac{dv'}{d\vartheta}\right) d\vartheta\,.$$

Da $\bar{\gamma}'$ und v', wie auch p nur von ϑ, nicht aber von x abhängen, so ist die rechte Seite ohne weiteres ein vollständiges Differential.

Die Integration liefert, falls Θ eine Funktion von ϑ allein bezeichnet

$$\varepsilon = \Theta + x(\lambda - pu). \tag{53}$$

Dieser Ausdruck gestattet eine einfache Deutung, die am besten hervortritt, wenn man ihn mit der Gesamtmasse M beider Phasen erweitert, also schreibt

$$E = M\Theta + m''(\lambda - pu). \tag{54}$$

Das erste Glied bestimmt ersichtlich die Energie für den Fall $m'' = 0$ (also z. B. fehlenden Dampfes), natürlich für den durch $G(p, \vartheta) = 0$ charakterisierten Zustand (der Verdampfbarkeit resp. des Siedens). Das Glied $(\lambda - pu)$ stellt sonach den ganzen Energiezuwachs der Masseneinheit infolge der Verdampfung dar. Dasselbe enthält die Verdampfungswärme abzüglich des Äquivalentes für die bei der begleitenden Dilatation abgegebene Arbeit und wird gelegentlich die innere Verdampfungswärme genannt.

Die Gleichung (50) liefert für das Differential der Entropie der Masseneinheit

$$d\eta = \frac{\bar{\gamma}' d\vartheta}{\vartheta} + d\left(\frac{\lambda x}{\vartheta}\right), \tag{55}$$

was nach dem Gesagten gleichfalls ein vollständiges Differential darstellt.

Es gilt sonach, wenn Θ_1 eine andere Funktion von ϑ bezeichnet,

$$\eta = \Theta_1 + \lambda x / \vartheta. \tag{56}$$

Die vorstehend erhaltenen Formeln für $\bar{d}a$, $\bar{d}\omega$, $d\varepsilon$, $d\eta$ resp. ε und η haben sämtlich einen eigenartigen unentwickelten Charakter durch das Auftreten mehrerer Funktionen von im allgemeinen nicht bestimmbarer Natur. Sieht man ϑ und v als Unabhängige an, so sind $\bar{\gamma}'$, u, v', λ und p Funktionen von ϑ allein, x enthält beide Argumente; ihre Differentiale sind also demgemäß zu deuten. Man könnte dies durch eine ausführlichere Schreibweise veranschaulichen, indem man z. B.

$$dv' = \frac{dv'}{d\vartheta} d\vartheta, \quad dx = \frac{\partial x}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial x}{\partial v} dv$$

schriebe; indessen würden die Formeln dadurch unhandlich werden. Die Tatsache ist aber dauernd im Auge zu behalten.

§ 15. Dampf und feste oder flüssige Substanz; Einführung einer Annäherung.

In dem wichtigsten Fall, auf den unsere Formeln Anwendung finden, nämlich dem eines Gemisches von Flüssigkeit oder fester Substanz und Dampf von erheblich geringerer Dichte kann v' von ϑ und somit von p in Annäherung unabhängig gesetzt, auch $\bar{\gamma}'$ mit der gewöhnlichen spezifischen Wärme γ'_p bei konstantem Druck vertauscht und als konstant betrachtet werden.

Um letzteres zu zeigen, bemerken wir, daß für die Variabeln ϑ und p wegen $\partial p / \partial \vartheta = 0$ und $\partial p / \partial p = 1$ aus (51) folgt

$$
\bar{d}\omega = \gamma\, d\vartheta = \gamma_p d\vartheta - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta} dp, \tag{57}
$$

also bei Anwendung auf die Phase (1)

$$
\bar{\gamma}' = \gamma'_p - \vartheta \frac{\partial v'}{\partial \vartheta}\frac{dp}{d\vartheta}.
$$

Die spezifische Wärme $\bar{\gamma}'$ längs der linken Grenzkurve des Verdampfungsgebietes, wie wir die Bereiche $(f+d)$ und $(s+d)$ zusammenfassend nennen wollen, erhält man hieraus, indem man für $dp/d\vartheta$ den Wert setzt, der sich aus der Formel $G(p, \vartheta) = 0$ bestimmt. Ist aber, wie angenommen, v' von ϑ nicht merklich abhängig, so ist $\bar{\gamma}'$ von γ'_p nicht merklich verschieden. Wir wollen der Symmetrie wegen aber die frühere Bezeichnung beibehalten.

Unter diesen Annahmen werden die beiden Formeln (52) und (55) für $d\varepsilon$ und $d\eta$ integrabel und liefern bei Einführung zweier Integrationskonstanten c und c_1 die Resultate

$$
\begin{aligned}
\varepsilon &= c + x(\lambda - pu) + \bar{\gamma}'\vartheta, \\
\eta &= c_1 + \bar{\gamma}' \ln(\vartheta) + \frac{\lambda x}{\vartheta}.
\end{aligned} \tag{58}
$$

Für das Potential ζ der Masseneinheit des Gemisches ergibt sich hieraus wegen $\zeta = \varepsilon + pv - \vartheta\eta$ und $v - xu = v'$

bei Einführung der Konstante $\bar{\gamma}' - c_1 = c_2$

$$\zeta = c + pv' + \vartheta(c_2 - \bar{\gamma}' \ln(\vartheta)). \tag{59}$$

Dieser Ausdruck ist von x und somit von dem Mischungsverhältnis unabhängig, wie das in der Tat wegen

$$\zeta = \zeta'(1 - x) + \zeta'' x \text{ und } \zeta' = \zeta''$$

stattfinden muß.

Gleichzeitig gilt nach (49)

$$\bar{\gamma}'' = \bar{\gamma}' + \frac{d\lambda}{d\vartheta} - \frac{\lambda}{\vartheta},$$

eine Formel, die ein wichtiges Mittel gibt, um die direkt nicht beobachtbare Größe $\bar{\gamma}''$, die spezifische Wärme des Dampfes längs der rechten Grenzkurve oder die spezifische Wärme des gesättigten und bei der Temperaturänderung gesättigt erhaltenen Dampfes, aus leichter meßbaren Größen, nämlich $\bar{\gamma}'$ und λ, zu berechnen. Da hierzu eine Beobachtungsreihe oder eine empirische Formel für λ herangezogen werden muß, und da von dergleichen bei dieser allgemeinen Entwicklung abgesehen werden soll, um klar hervortreten zu lassen, was sich allein aus den thermodynamischen Grundformeln gewinnen läßt, so verschieben wir diese Berechnung auf später. Bemerkt mag hier nur noch dieses werden.

Die spezifische Wärme $\bar{\gamma}''$ findet sich bei manchen Körpern positiv, bei manchen negativ, und dasselbe gilt also auch von der zu einer positiven Temperaturänderung $d\vartheta$ nötigen Wärmezufuhr $\bar{d}\omega'' = \bar{\gamma}'' d\vartheta$. Nun besitzt die rechte Grenzkurve des Verdampfungsgebietes die in Fig. 12 dargestellte Form, es ist also auf derselben eine Temperatursteigerung mit einer Volumenverkleinerung verbunden. Jede Erwärmung von gesättigt bleibendem Dampf verlangt hiernach einen Arbeitsaufwand. In dem Falle $\bar{\gamma}'' > 0$ würde derselbe für sich allein aber den Dampf nicht trocken erhalten, er würde Kondensation bewirken, und es ist somit eine Wärmezufuhr erforderlich, um dieselbe aufzuheben. In dem Falle $\bar{\gamma}'' < 0$ würde umgekehrt die bloße Arbeitszufuhr eine Überhitzung des Dampfes bewirken, und es ist eine Wärmeentziehung nötig, um den Dampf gesättigt zu erhalten. Oder anders ausgedrückt: in dem Falle $\bar{\gamma}'' < 0$ würde eine bloße Arbeits-

entziehung eine Kondensation bewirken, deren Kompensation einen Wärmeaufwand erfordert.

Diese Überlegung gibt Aufschluß über die Lage der Adiabaten für das betrachtete Gemisch in der unmittelbaren Nachbarschaft der rechten Grenzkurve des Verdampfungsgebietes. In dem Falle $\bar{\gamma}'' > 0$ müssen die Adiabaten flacher, in dem Falle $\bar{\gamma}'' < 0$ müssen sie steiler fallen, als die rechte Grenzkurve; in der Tat führt dann bei $\bar{\gamma}'' > 0$ eine Temperatursteigerung, bei $\bar{\gamma}'' < 0$ eine Temperaturerniedrigung zu Kondensation. —

Die spezifische Wärme eines Gemisches aus Dampf und fester oder flüssiger Substanz längs einer Dampfkurve bestimmt sich nach S. 47 zu

$$\gamma_x = (1 - x)\bar{\gamma}' + x\bar{\gamma}'',$$

d. h. also nach (49) zu

$$\gamma_x = \bar{\gamma}' + x\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right) = \bar{\gamma}' + x\left(\frac{d\lambda}{d\vartheta} - \frac{\lambda}{\vartheta}\right). \tag{60}$$

Dieser Ausdruck geht für $x = 1$, d. h. für reinen Dampf, in den Wert von $\bar{\gamma}''$ nach (49) über; für $x = 0$ wird er zu $\bar{\gamma}'$.

Nun ist für feste und flüssige, mit ihrem Dampf koexistierende Körper $\bar{\gamma}'$ stets positiv. Hieraus folgt, daß γ_x im ganzen Verdampfungsgebiet positiv ist, wenn $\bar{\gamma}'' > 0$ ist, daß es aber ebenda sein Vorzeichen wechselt, wenn $\bar{\gamma}'' < 0$ ist. Die Bedeutung des doppelten Vorzeichens von γ_x ist aber genau ebenso verwertbar, wie oben die des doppelten Vorzeichens von $\bar{\gamma}'$. Man kann daher auch die analoge Folgerung ziehen und den Satz aussprechen: An allen Stellen des Verdampfungsgebietes, wo $\gamma_x > 0$ ist, fallen die Adiabaten flacher, wo $\gamma_x < 0$ ist, fallen sie steiler als die Dampfkurven. Dabei sind übrigens in der unmittelbaren Nachbarschaft der linken Grenzkurve negative Fallwinkel zulässig.

In den nebenstehenden Figuren 13 sind die genannten beiden Fälle schematisch dargestellt; die ausgezogenen Kurven stellen Dampfkurven, die mit *r* und *l* bezeichneten speziell die Grenzkurven des Verdampfungsgebietes dar, die punktierten geben die Adiabaten.

Daß in dem Falle $\bar{\gamma}'' < 0$ das Gemisch von der rechten zur linken Grenzkurve seine Eigenschaft ändert, erklärt sich

aus dem abweichenden Verhalten der beiden koexistierenden Phasen; in der Nähe der einen Grenzkurve überwiegt die eine, in der Nähe der anderen die zweite in ihrem Bedürfnis nach Wärmezufuhr oder Wärmeabgabe.

§ 16. Weitere Vernachlässigungen; die Gleichung der Adiabaten.

Über die gegenseitige Lage der Adiabaten und der Dampfkurven geben die vorstehenden Überlegungen relativ einfachen und vollständigen Aufschluß. Da aber bisher die absolute Lage weder der einen noch der anderen Kurven-

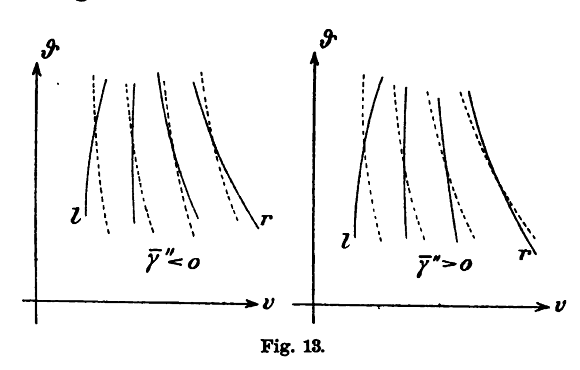


Fig. 13.

art bekannt ist, so beantworten sie doch viele wichtige Fragen noch nicht. In der Tat enthalten die Formeln (40) und (50) für x und $\bar{d}\omega$ eine Reihe von allgemein nicht angebbaren Funktionen von ϑ und lassen sich demnach nicht diskutieren.

Die Verhältnisse werden etwas — wenn auch nicht viel — einfacher, wenn man sich auf so geringe Dichten des Dampfes beschränkt, daß das spezifische Volumen v' der festen oder flüssigen Substanz neben demjenigen v'' des Dampfes vernachlässigt werden kann. Ein Beispiel liefert Wasserdampf bei 0° C. neben Wasser oder Eis, wo v''/v' von der Größenordnung 10^5 ist.

Hier wird dann aus (38) für nicht zu kleine x

$$v = xv'', \quad \text{also} \quad dv = x\,dv'' + v''\,dx,$$

wobei $dv'' = (dv''/d\vartheta)\,d\vartheta$ ist, somit also

$$dv = x\frac{dv''}{d\vartheta}d\vartheta + v''dx;$$

mit Hilfe dieser Formel, in der man noch beliebig v'' mit v/x oder angenähert mit u vertauschen darf, läßt sich aus dem Ausdruck (50) für $\bar{d}\omega$ entweder dx oder $d\vartheta$ eliminieren.

Die Elimination von dx liefert

$$\bar{d}\omega = \frac{\lambda}{v''}\left(dv - x\frac{dv''}{d\vartheta}d\vartheta\right) + \left(\bar{\gamma}' + x\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right)\right)d\vartheta,$$

und bei $\bar{d}\omega = 0$ die Differentialgleichung der Adiabaten in den Variabeln der Figuren 13, falls nur λ und v'' (resp. u) als Funktionen von ϑ bekannt sind.

Die Elimination von $d\vartheta$ ergibt

$$\bar{d}\omega = \lambda\,dx + \left(\bar{\gamma}' + x\vartheta\frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\lambda}{\vartheta}\right)\right)(dv - v''dx)\Big/\left(x\frac{dv''}{d\vartheta}\right),$$

führt also x und v als Unabhängige ein. Die Formel gibt also nicht Aufschluß über die Gestalt der Adiabaten, aber sie beantwortet bei $\bar{d}\omega = 0$ die interessante Frage nach der Menge Flüssigkeit, die durch eine adiabatische Volumenänderung verdampft wird.

Im allgemeinen ist der betreffende Ausdruck sehr kompliziert; aber in der Nähe der rechten Grenzkurve, wo x mit Eins vertauscht werden darf, ergibt sich unter Benutzung des Ausdruckes (49) für $\bar{\gamma}''$ relativ einfach

$$dx = \frac{\bar{\gamma}''dv}{v''\bar{\gamma}'' - \lambda\frac{dv''}{d\vartheta}}.$$

§ 17. Irreversible Vorgänge im Verdampfungsgebiet.

Für die Behandlung irreversibler Vorgänge bietet nach Bd. 1, § 99 häufig die Energiegleichung, die ja für jede Art von Prozessen anwendbar ist, ein brauchbares Hilfsmittel. Sind Anfangs- und Endzustände solche, daß man für sie die Energiefunktion kennt, und sind die Beträge an Wärme- und Arbeitszufuhr A_i und Ω_i für den sie verbindenden irreversiblen Vorgang vorgeschrieben, so stellt die Formel

$$E_2 - E_1 = A_i + \Omega_i$$

eine Beziehung zwischen den Variabeln des Anfangs- und Endzustandes dar.

Für die Energie des Gemisches aus Dampf und fester oder flüssiger Substanz gilt nach (54)

$$E = M\Theta + m''(\lambda - pu),$$

wobei Θ eine ihrer Bedeutung nach oben angegebene Funktion der Temperatur allein ist. Sind Anfangs- und Endzustand durch die Drucke p_1 und p_2 definiert, denen Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 entsprechen, so gibt die Formel

$$(61)\quad M(\Theta_2 - \Theta_1) + m_2''(\lambda_2 - p_2 u_2) - m_1''(\lambda_1 - p_1 u_1) = A_i + \Omega_i$$

Auskunft über die bei dem Vorgang stattfindende Veränderung der Dampfmenge. Wird insbesondere eine Dilatation von einem Volumen V_1 ohne allen Gegendruck bis auf ein Volumen V_2 betrachtet, so ist A_i und Ω_i gleich Null, und wir haben in den drei Formeln

$$V_1 = Mv' + m_1'' u_1, \quad V_2 = Mv' + m_2'' u_2,$$

$$M(\Theta_2 - \Theta_1) + m_2''(\lambda_2 - p_2 u_2) - m_1''(\lambda_1 - p_1 u_1) = 0,$$

mit denen die Gesetze für p, λ, u zu kombinieren sind, die Hilfsmittel, um aus gegebenen m_1'' und ϑ_1 die Endwerte m_2'', ϑ_2 zu berechnen. Die Ausführung der Rechnung ist natürlich ziemlich umständlich, auch wenn man gemäß der in § 15 eingeführten Annäherung Θ mit $c + \bar{\gamma}'\vartheta$ vertauscht.

Bei Expansion gegen den konstanten Unterdruck p_1 ist

$$A_i = -p_1(V_2 - V_1) = -p_1(m_2'' u_2 - m_1'' u_1);$$

hier wird dann bei fehlendem Ω_i aus (61)

$$M(\Theta_2 - \Theta_1) + m_2''\lambda_2 - m_1''\lambda_1 + m_2'' u_2(p_1 - p_2) = 0,$$

woraus m_2'' sich bestimmt. Nimmt man für Θ den obigen angenäherten Wert, so erhält man

$$(62)\qquad m_2'' = \frac{m_1''\lambda_1 + M\bar{\gamma}'(\vartheta_1 - \vartheta_2)}{\lambda_2 + u_2(p_1 - p_2)}.$$

Im Falle eines großen m_1'', also nahezu trocknen Dampfes, und kleiner Druck- und somit Temperaturänderungen überwiegen die ersten Glieder in Zähler und Nenner die zweiten, und man kann angenähert setzen

$$m_2'' = m_1''\lambda_1/\lambda_2$$

Da $p_1 > p_2$ und demgemäß $\vartheta_1 > \vartheta_2$ angenommen ist, so ist $\lambda_1 < \lambda_2$, also auch $m_2'' < m_1''$: die Expansion gegen Unterdruck ist mit Kondensation verbunden.

Etwas anders verläuft der Vorgang, wenn es sich um die durch Reibung verzögerte Ausströmung gegen Unterdruck handelt, analog wie bei dem Joule-Thomsonschen Experiment, das Bd. 1, § 100 behandelt worden ist. Hier ist nach dem dort Entwickelten die Arbeit bei der Ausströmung der Masse M durch $p_1 V_1 - p_2 V_2$ d. h. durch

$$\bar{d} A_i = p_1 (M v' + m_1'' u_1) - p_2 (M v' + m_2'' u_2)$$

gegeben, und die Einsetzung dieses Resultates in (61) liefert

$$M(\Theta_2 - \Theta_1) + m_2'' \lambda_2 - m_1'' \lambda_1 = M v' (p_1 - p_2),$$

also bei Benutzung des Wertes $\Theta = c + \bar{\gamma}' \vartheta$

$$m_2'' = \frac{1}{\lambda_2} [m_1'' \lambda_1 + M(v'(p_1 - p_2) + \bar{\gamma}'(\vartheta_1 - \vartheta_2))].$$

Zur Diskussion dieser Formel für den Fall nahezu vollständiger Verdampfung können wir M mit m_1'' vertauschen und das gegen das erste kleine in v' multiplizierte Glied vernachlässigen. Ferner können wir Formel (27) unter Weglassung des gleichfalls kleinen letzten Gliedes in der Form

$$\frac{d\lambda}{d\vartheta} = \gamma_p'' - \gamma_p'$$

anwenden und bei (wie bisher) konstant gedachtem γ_p' über das Intervall (2,1) integrieren. Es folgt dann

$$\lambda_2 + \int_{(21)} \gamma_p'' d\vartheta = \lambda_1 + \gamma_p' (\vartheta_1 - \vartheta_2),$$

und da nach S. 50 γ_p' sich von $\bar{\gamma}'$ nicht merklich unterscheidet, so erhält man schließlich

$$m_2'' = \frac{m_1''}{\lambda_2} \left(\lambda_2 + \int_{(21)} \gamma_p'' d\vartheta \right). \tag{63}$$

Da das Integral stets positiv ist, so ist in diesem Falle $m_2'' > m_1''$; bei der betrachteten Ausströmung nimmt die Dampfmenge zu. Ist also der Dampf ursprünglich nur wenig feucht, so wird er beim Ausströmen überhitzt werden.

Dies Resultat erklärt eine alte Beobachtung, wonach man in den aus einem Dampfkessel ausströmenden Dampf die Hand halten kann, ohne sich zu verbrennen[1]; es fehlen eben die die Haut reizenden Flüssigkeitströpfchen.

Wir haben sonach drei Dilatationen, die im Verdampfungsgebiet ohne Wärmezufuhr stattfinden, mit ganz verschiedenen Eigenschaften kennen gelernt. Die adiabatische umkehrbare, die in § 15 behandelt ist, die nicht umkehrbare gegen konstanten und die gleichfalls nicht umkehrbare gegen wechselnden Unterdruck. Ihre erstmalige Untersuchung hat Clausius[2] gegeben.

§ 18. Empirische Gesetze für Sättigungsdruck, Siedetemperatur, Sättigungsdichte.

Unter den beobachtbaren Größen steht in erster Linie das Gesetz, welches für die Grenzkurve (fd), d. h. die von Dampf gegen Flüssigkeit, p mit ϑ, also Sättigungsdruck mit Temperatur, resp. Siedepunkt mit Druck verbindet. Die Messungen werden entweder so angestellt, daß die Höhe einer Flüssigkeitssäule bestimmt wird, die bei vorgeschriebenen Temperaturen dem Druck des über der Flüssigkeit befindlichen Dampfes das Gleichgewicht hält, oder so, daß man die Temperatur beobachtet, bei der eine Flüssigkeit unter gegebenem äußeren Druck siedet. Denn das Sieden tritt dann ein, wenn der Dampfdruck groß genug ist, um den äußern Druck zu überwinden, wenn sich demgemäß im Innern der Flüssigkeit Dampfblasen bilden können.

Hierbei ist es gleichgültig, ob der äußere Druck von dem Dampf der Flüssigkeit oder von einem Gemisch aus Dampf und Gas ausgeübt wird, wie das z. B. beim Sieden in der Atmosphäre stattfindet; es kommt jederzeit der gesamte äußere Druck in Betracht. Anders verhält sich — wie hier beiläufig angefügt werden mag — das oberflächliche Verdampfen. Unsere bisherigen Betrachtungen setzten eine reine Dampfatmosphäre voraus; die Erfahrung zeigt aber, daß die erhaltenen Resultate sehr nahezu richtig bleiben, wenn dem Dampf ein indifferentes Gas beigemengt ist, falls

---

[1] W. Thomson, Pogg. Ann. Bd. 81, S. 477, 1851.
[2] Clausius, Pogg. Ann. Bd. 82, S. 263, 1851.

man nur als Dampfdruck immer allein denjenigen in Rechnung setzt, den die verdampfte Masse in dem gleichen Volumen bei Abwesenheit des Gases ausüben würde, den sogenannten Partialdruck des Dampfes. Auf kleine Abweichungen, die durch die Anwesenheit des Gases bedingt werden, wollen wir später eingehen.

So zahlreich und genau die vorhandenen Messungen der oben geschilderten Art auch sind, so hat sich doch keine empirische Formel finden lassen, die sie im ganzen Umfang befriedigend darstellt. In der Tat scheint das Gesetz der Abhängigkeit ein derartig kompliziertes zu sein, daß es kaum durch bloßes Probieren aufgefunden werden kann. Dies erhellt aus der Tatsache, daß die Gleichung der Grenzkurve durch die Gleichsetzung der Potentiale ζ' und ζ'' für die koexistierenden Phasen entsteht, und daß diese Potentiale für so große Wertbereiche der Unabhängigen, wie sie hier in Betracht kommen, nach allen Anzeichen sehr komplizierte Funktionen von p und ϑ sind. Abgekürzte Potenzreihen lassen sich nur in der nahen Umgebung eines Punktes der Grenzkurve verwerten. Dennoch sollen wegen ihrer praktischen Bedeutung einige Interpolationsformeln Platz finden.

Regnault[1]) hat seine zahlreichen Messungen durch die Beziehung

$$\ln(p) = \alpha - \beta^{\vartheta - \vartheta_1} + \gamma^{\vartheta - \vartheta_2} \tag{64}$$

dargestellt, in der nicht weniger als fünf durch die Beobachtung zu bestimmende Konstanten, nämlich α, β, γ, ϑ_1, ϑ_2 auftreten; diese Interpolationsformel ist aber für theoretische Verwertung sehr unbequem. Von anderen Forschern ist sie in der durch Weglassung des letzten Gliedes vereinfachten Gestalt benutzt.

Bequemer ist mitunter die von Thiesen[2]) angegebene Formel

$$\vartheta \ln(p) = \alpha(\vartheta - \vartheta_0) - \beta[(\vartheta_1 - \vartheta)^4 - (\vartheta_1 - \vartheta_0)^4], \tag{65}$$

in der α, β, ϑ_0, ϑ_1 Konstanten bezeichnen.

Diese Ansätze geben zu jedem Wert von ϑ ein reelles p, der Thiesensche zudem für $\vartheta = 0$ auch $p = 0$, was nach

---

[1]) Regnault, Mém. de l'Inst. T. **21**, S. 465, 1847.

[2]) Thiesen, Bericht der deutsch. phys. Ges. **16**, S. 80, 1897. Wied. Ann. Bd. 67, S. 690, 1899.

den neueren (kinetischen) Vorstellungen über die Konstitution der Materie plausibel ist. Andere Ansätze liefern einen verschwindenden Druck bereits bei einem endlichen $\vartheta = \vartheta^0$ und können daher höchstens bis zu dieser Grenze benutzt werden, während für $\vartheta < \vartheta^0$ dauernd $p = 0$ zu setzen ist.

Zu dieser Kategorie gehört u. a. die von Dühring[1]) vorgeschlagene Interpolationsformel

$$p = a(\vartheta - \vartheta^0)^m \tag{66}$$

mit den drei Konstanten a, m, ϑ^0, sowie die Formel von Roche[2])

$$\ln(p) = a - \frac{b}{c + \vartheta} \tag{67}$$

für $c < 0$, die in geänderter Gestalt z. B. bei $c = 0$, auch von Anderen empfohlen worden ist.

Was den Zusammenhang zwischen der Dichte, resp. dem spezifischen Volumen (das in diesen allgemeinen Formeln mit v statt mit v'' bezeichnet werden mag) und der Temperatur oder dem Druck des gesättigten Dampfes angeht, so liegt es nahe, bei niedrigen Temperaturen und Drucken mit Clausius die Anwendung des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes zu versuchen, also zu setzen

$$p v = B\vartheta, \tag{68}$$

wo nun zwischen p und ϑ eine der früheren Beziehungen einzuführen ist. Eliminiert man mit deren Hilfe p, so erhält man eine Gleichung zwischen v und ϑ, die eine Kurve in der $v\vartheta$-Ebene, nämlich die rechte Grenzkurve des Verdampfungsgebietes darstellt.

In weiterem Umfang als die Formel (68) scheint die von Zeuner[3]) angegebene Gleichung

$$p v^n = k, \tag{69}$$

unter n und k Konstanten verstanden, die Beobachtungen darzustellen. Ihre Verbindung mit einer der obigen Beziehungen zwischen p und ϑ liefert gleichfalls Formeln für die Grenzkurve des Verdampfungsgebietes; z. B. liefert (67)

---

[1]) Dühring, Neue Grundgesetze etc., Leipzig 1878, S. 70.
[2]) Roche, Mém. de l'Inst., T. 10, S. 221, 1830.
[3]) Zeuner, Technische Thermodynamik Bd. II, S. 36, 1901.

unter Annahme eines verschwindenden c und bei Einführung einer neuen Konstanten a'

$$-n \ln(v) = a' - \frac{b}{\vartheta},$$

woraus

$$-\frac{n\,dv}{v} = +\frac{b\,d\vartheta}{\vartheta^2}$$

und ein mit wachsendem v immer langsameres Fallen der betreffenden Grenzkurve folgt. Denselben Typus hat die aus (68) und (69) folgende und für niedrige Temperaturen vielleicht annehmbare Formel

$$k v^{1-n} = B\vartheta,$$

für $n > 1$, aus der folgt

$$-(n-1)\frac{dv}{v} = \frac{d\vartheta}{\vartheta}.$$

§ 19. Ableitung der Gleichung der Grenzkurve aus den Potentialen von Flüssigkeit und Dampf.

Im vorstehenden sind Beziehungen zwischen Druck und Siedetemperatur zusammengestellt, welche geeignet sind, in gewissen Bereichen die direkt beobachteten Zahlen wiederzugeben. Theoretische Gesichtspunkte sind bei ihrer Ableitung nicht maßgebend gewesen, es handelte sich nur um handliche Interpolationsformeln.

Da aber jenes Gesetz durch die allgemeine Theorie ganz direkt mit den Ausdrücken für die Potentiale ζ von Dampf und Flüssigkeit verknüpft ist, so drängt sich die Frage nach dem Resultat auf, welches auf diesem theoretischen Wege zu gewinnen ist. Insofern die Potentiale nicht ein für allemal gegebene Funktionen sind, müssen natürlich auch hier experimentelle Resultate, wiewohl anderer Art, nämlich den Zusammenhang zwischen v, p, ϑ (die sogenannte Zustandsgleichung) und das Verhalten der spezifischen Wärme betreffend, herangezogen werden.

Zur Ableitung von Annäherungsformeln für das Potential ζ benutzen wir neben dessen Definition

$$\zeta = \varepsilon - \vartheta\eta + pv$$

die Gleichung der Energie

$$d\varepsilon = \bar{d}\alpha + \bar{d}\omega$$

und die Definitionen (45) und (57)

$$(70) \qquad \bar{d}\alpha = -p\,dv, \quad \bar{d}\omega = \vartheta\,d\eta = \gamma_p\,d\vartheta - \vartheta\frac{\partial v}{\partial\vartheta}dp.$$

Für das spezifische Volumen v' flüssiger und fester Körper machen wir den Ansatz mit den Konstanten a', b', c, e, f

$$(71) \qquad v' = a' + b'\vartheta + cp + \tfrac{1}{2}e\vartheta^2 + f\vartheta p,$$

in dem bereits dem Umstand Rechnung getragen ist, daß das Volumen sich zwar in weiteren Grenzen als lineare Funktion des Druckes darstellen läßt, nicht aber ebenso als solche der Temperatur. Hieraus folgt

$$\frac{\partial v'}{\partial\vartheta} = b' + e\vartheta + fp, \quad \frac{\partial v'}{\partial p} = c + f\vartheta.$$

Die Integrabilität der Ausdrücke für $d\varepsilon$ und $d\eta$ verlangt, daß

$$\frac{\partial\gamma_p'}{\partial p} = -e\vartheta \quad \text{also} \quad \gamma_p' = \gamma_0' - e\vartheta p$$

ist, unter γ_0' eine Funktion von ϑ allein verstanden, die den Wert von γ_p' für verschwindende ϑp darstellt. Die Benutzung dieser Ausdrücke liefert, wenn C' und C_1' Integrationskonstanten sind,

$$(72) \qquad \begin{cases} \eta' = \displaystyle\int\frac{\gamma_0'\,d\vartheta}{\vartheta} - (b' + e\vartheta + \tfrac{1}{2}fp)p + C_1', \\ \varepsilon' = \displaystyle\int\gamma_0'\,d'\vartheta - (b'\vartheta + \tfrac{1}{2}cp + e\vartheta^2 + fp\vartheta)p + C'; \end{cases}$$

hieraus folgt

$$(73) \quad \zeta' = pv' + \int\gamma_0'\,d\vartheta - \vartheta\int\frac{\gamma_0'\,d\vartheta}{\vartheta} - \tfrac{1}{2}p^2(c + f\vartheta) + C' - C_1'\vartheta.$$

Da

$$c + f\vartheta = \partial v'/\partial p$$

ist, so verschwindet das in p^2 multiplizierte Glied bei Vernachlässigung der Kompressibilität der festen oder flüssigen Substanz.

Betrachtet man, wie anscheinend meist zulässig, γ_0' als Konstante, so erhält man in diesem Falle bei Ein-

führung einer neuen Konstanten C_0

$$\zeta' = C' - C_0'\vartheta - \vartheta\gamma_0'\ln(\vartheta) + pv' = \Theta + pv', \tag{74}$$

wobei Θ eine nur von ϑ abhängige Größe bezeichnet. —

Als Zustandsgleichung für Dämpfe benutzen wir die van der Waalssche Formel[1]), die auf die Masseneinheit bezogen lautet

$$\left(p + \frac{a}{v''^2}\right)(v'' - b) = B\vartheta, \tag{75}$$

unter a, b, B Konstanten verstanden, von denen b zumeist klein gegen v, a klein gegen pv^2 ist. Indem wir das Produkt ab vernachlässigen, schreiben wir

$$p(v'' - b) + \frac{a}{v''} = B\vartheta$$

und erhalten daraus

$$\left(p - \frac{a}{v''^2}\right)\frac{\partial v''}{\partial \vartheta} = B.$$

Hierin ersetzen wir innerhalb der eingeführten Annäherung v'' in dem kleinen Gliede a/v''^2 durch den Näherungswert $B\vartheta/p$ und finden

$$\frac{\partial v''}{\partial \vartheta} = \frac{B^3\vartheta^2}{p(B^2\vartheta^2 - ap)} = \frac{B}{p}\left(1 + \frac{ap}{B^2\vartheta^2}\right).$$

Das Einsetzen in (70^2) liefert

$$d\eta'' = \frac{\gamma_p'' \, d\vartheta}{\vartheta} - \left(\frac{B}{p} + \frac{a}{B\vartheta^2}\right)dp.$$

Die Energiegleichung wird nach den Formeln (70) zu

$$d\varepsilon'' = -d(v''p) + \gamma_p'' \, d\vartheta + \left(v'' - \vartheta\frac{\partial v''}{\partial \vartheta}\right)dp,$$

wobei der Wert der Klammer in der eingeführten Annäherung der Beziehung genügt

$$v'' - \vartheta\frac{\partial v''}{\partial \vartheta} = b - \frac{2a}{pv''} = b - \frac{2a}{B\vartheta}.$$

---

[1]) Van der Waals, Continuität usf. Leipzig 1881 u. 1899.

Die Integrabilität der Ausdrücke für $d\eta''$ und $d\varepsilon''$ fordert in gleicher Weise, daß

$$\frac{\partial \gamma_p''}{\partial p} = \frac{2a}{B\vartheta^2} \quad \text{also} \quad \gamma_p'' = \gamma_0'' + \frac{2ap}{B\vartheta^2}$$

ist, unter γ_0'' eine Funktion von ϑ allein verstanden, die den Wert von γ_p'' für sehr kleine Drucke angibt.

Unter Einführung von zwei Integrationskonstanten C'' und C_1'' erhält man dann

$$(76) \quad \begin{cases} \eta'' = \int \frac{\gamma_0'' \, d\vartheta}{\vartheta} - B \ln(p) - \frac{ap}{B\vartheta^2} + C_1'', \\ \varepsilon'' = \int \gamma_0'' \, d\vartheta - v'' p - \frac{2ap}{B\vartheta} + bp + C''. \end{cases}$$

Hieraus folgt für ζ'' der Ausdruck

$$(77) \quad \zeta'' = B\vartheta \ln(p) + \int \gamma_0'' \, d\vartheta - \vartheta \int \frac{\gamma_0'' \, d\vartheta}{\vartheta} - \frac{ap}{B\vartheta} + bp + C'' - C_1'' \vartheta.$$

γ_0'' kann zumeist als konstant angesehen werden; hier läßt sich, falls C_0'' eine neue Konstante bezeichnet, der Ausdruck schreiben

$$(78) \quad \zeta'' = B\vartheta \ln(p) - \vartheta (C_0'' + \gamma_0'' \ln(\vartheta)) - \frac{ap}{B\vartheta} + bp + C''.$$

In dem speziellen Falle, daß die Abweichungen des Dampfes von dem Verhalten der idealen Gase ignoriert, d. h. die in a und b multiplizierten Glieder fortgelassen werden können, gibt dies einfacher

$$(79) \quad \zeta'' = B\vartheta \ln(p) + C'' - \vartheta (C_0'' + \gamma_0'' \ln(\vartheta)) = T + B\vartheta \ln(p),$$

worin T eine Funktion von ϑ allein bezeichnet. —

Die Gleichung $G(p, \vartheta) = 0$ der rechten Grenzkurve zwischen dem Gebiet des Dampfes und der Flüssigkeit wird nach S. 27 erhalten durch die Beziehung

$$\zeta' = \zeta'';$$

setzt man abkürzend

$$(80) \quad C'' - C' = BC, \quad C_0'' - C_0' = BC_0, \quad \gamma_0'' - \gamma_0' = Bk,$$

so erhält man hieraus gemäß den Ausdrücken (74) und (78)

$$(81)\ \frac{p}{B\vartheta}\left(v'-b+\frac{a}{B\vartheta}\right)-\frac{C}{\vartheta}+(C_0+k\ln(\vartheta))-\ln(p)=0\,.$$

Hierin muß v' nach S. 61 als von der Form

$$a'+b'\vartheta+\tfrac{1}{2}e\vartheta^2$$

angesehen werden. Die Formel (81) ist auf einem etwas anderen Wege von Graetz[1]) abgeleitet worden.

Vernachlässigt man die Änderung des ersten Klammerausdruckes mit der Temperatur und führt für ihn die Bezeichnung AB ein, so resultiert

$$(82)\qquad \frac{pA}{\vartheta}-\frac{C}{\vartheta}+C_0+k\ln(\vartheta)-\ln(p)=0$$

oder

$$(83)\qquad p=h\vartheta^k e^{-(C-pA)/\vartheta},$$

wobei h eine neue Konstante bezeichnet. Diese Gleichung läßt sich in Rücksicht darauf, daß Ap im allgemeinen klein neben C sein wird, durch sukzessive Annäherung nach p auflösen.

Ignoriert man das in A multiplizierte Glied vollständig, betrachtet man also v', a und b als verschwindend, so erhält man schließlich

$$(84)\qquad p=h\vartheta^k e^{-C/\vartheta},$$

eine Formel, die auf Grund ganz anderer Schlußreihen von Rankine, Koláček, Hertz abgeleitet ist. Hertz[2]) benutzte sie, um den Druck des Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen, wo derselbe einer direkten Beobachtung nicht zugänglich ist, durch Rechnung zu bestimmen. Dabei wurde k als durch die Ableitung der Formel gegeben betrachtet, h und C wurden aus Beobachtungen über den Druck bei höheren Temperaturen abgeleitet.

§ 20. Resultate über Verdampfungswärmen.

Außer dem Sättigungsdruck resp. der Siedetemperatur ist auch die spezifische Verdampfungswärme eine der direkten Beobachtung wohl zugängliche Funktion. Zur Anwendung

---

[1]) Graetz, Zeitschr. f. Math. u. Phys. Bd. 29, S. 289, 1903.
[2]) Hertz, Wied. Ann. Bd. 17, S. 193, 1882.

kommt bei der Bestimmung in der Regel die Mischungsmethode, und zwar in der Weise, daß die Wärmemenge bestimmt wird, die eine gegebene Masse Dampf abgibt, wenn sie in einem Kalorimeter kondensiert wird. Diese Wärmemenge setzt sich, wie in Bd. 1, § 7 erörtert ist, aus drei Teilen zusammen, gemäß den drei bei dem Vorgang sich abspielenden Prozessen: 1. der Abkühlung des Dampfes von der Eintrittstemperatur bis auf die dem herrschenden Druck entsprechende Verflüssigungstemperatur — ein Teil, der in Wegfall kommt, wenn der Dampf bereits diese Temperatur besitzt —, 2. der eigentlichen Kondensation, 3. der Abkühlung des Kondensationsproduktes auf die Temperatur des Kalorimeters, die, wenn das Kalorimeter hinreichend große Masse besitzt, als konstant angesehen werden kann. Sind die spezifischen Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit bekannt, so gestattet diese Beobachtung bei variiertem Druck unter Heranziehung der für das Verdampfungsgebiet charakteristischen Beziehung $G(p, \vartheta) = 0$ zwischen Druck und Temperatur die Bestimmung der spezifischen Verdampfungswärme als Funktion sowohl des Druckes, als der Temperatur.

Die Resultate der Beobachtungen sind fast ausschließlich in abgekürzten Reihen nach Potenzen der Temperatur in Celsius-Graden dargestellt. So hat z. B. Winkelmann[1]) die Beobachtungen von Regnault durch die Interpolationsformel wiedergegeben:

$$\lambda = \alpha + \beta\tau + \gamma\tau^2 + \delta\tau^3. \tag{85}$$

Speziell für Wasser hat Thiesen[2]) die Formel

$$\lambda = a(\vartheta_0 - \vartheta)^{1/3} \tag{86}$$

vorgeschlagen, wo

$$a = 83{,}45 \cdot J, \; \vartheta_0 = 638$$

ist, die sich besonders für theoretische Verwertung empfiehlt. J bezeichnet, wie früher, das mechanische Wärmeäquivalent.

Auch in bezug auf die Gesetze der Verdampfungswärme kann man mit Vorteil die Hilfsmittel der allgemeinen Theorie heranziehen.

---

[1]) Winkelmann, Wied. Ann. Bd. 9, S. 208, 358, 1880.
[2]) Thiesen, Verh. d. Berl. phys. Ges. 16, S. 80, 1897.

Die fundamentale Formel (46), die sich unter der früheren Annahme eines, mit v'' verglichen, sehr kleinen v' auch schreiben läßt

$$\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{\lambda}{v''}, \tag{87}$$

stellt eine Beziehung zwischen den drei Größen p, v'' und λ dar, für die im vorstehenden empirische Gesetze mitgeteilt worden sind, sie gestattet also, wenn zwei von ihnen gegeben sind, die dritte zu berechnen.

Ist z. B. $\lambda = F(\vartheta)$ gefunden, und darf zwischen p, v'' und ϑ das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz als gültig angesehen werden, so wird

$$\lambda = F(\vartheta) = \vartheta v'' \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{B\vartheta^2}{p} \frac{dp}{d\vartheta} = B\vartheta^2 \frac{d \ln(p)}{d\vartheta},$$

woraus folgt

$$C + \int \frac{F(\vartheta)\, d\vartheta}{\vartheta^2} = B \ln(p), \tag{88}$$

unter C die Integrationskonstante verstanden.

Andererseits folgt aber aus einem der Gesetze (64) bis (67) für p in Verbindung mit einer der Formeln (68) oder (69) für v je ein Ausdruck für λ. Auch die Resultate von § 19 lassen sich ähnlich verwerten. Insbesondere ergibt Formel (82) für $A = 0$

$$\vartheta \frac{dp}{d\vartheta} = p\left(\frac{C}{\vartheta} + k\right),$$

worin bei Vertauschung von γ_0', γ_0'' mit γ_p', γ_p''

$$k = \frac{\gamma_p'' - \gamma_p'}{\gamma_p'' - \gamma_v''}$$

gesetzt werden kann und bei Heranziehung von $pv'' = B\vartheta = (\gamma_p'' - \gamma'')\,\vartheta$ gemäß (87) auch gilt

$$\lambda = (\gamma_p'' - \gamma_v'')\, C + (\gamma_p'' - \gamma_p')\,\vartheta. \tag{89}$$

Unter Temperaturen, für welche der Dampf eine neben derjenigen der Flüssigkeit verschwindende Dichte besitzt und sich wie ein ideales Gas verhält ($A = 0$), ist also die Verdampfungswärme eine lineäre Funktion der Temperatur, deren Inkrement sich durch die spezifischen Wärmen γ_p'

und γ_p'' der Flüssigkeit und des Dampfes vollständig bestimmt. Das konstante Glied erfordert eine direkte Beobachtung oder muß aus dem Gesetz des Sättigungsdruckes entnommen werden.

§ 21. Einige empirische Zahlen und ihre Verwertung.

Da es sich bei den meisten Anwendungen der Gesetze für p, λ usf. um Formeln handelt, die keine höheren als die ersten Differentialquotienten enthalten, und da man diese aus Beobachtungsreihen mit nicht zu großen Schritten der Variabeln mit ziemlicher Genauigkeit direkt ablesen kann, so empfiehlt es sich in vielen Fällen bei numerischen Rechnungen, auf die Beobachtungsreihen selbst oder auf aus ihnen interpolierte Tafeln zurückzugreifen.

Dementsprechend sind im folgenden einige Zahlenreihen mitgeteilt[1]) und sogleich zur Illustration gewisser wichtiger Konsequenzen der Theorie benutzt. Die folgenden Tafeln enthalten zusammengehörige Werte der Temperatur τ in Celsiusgraden, des Druckes p durch die äquivalente Höhe h einer Quecksilbersäule in cm ausgedrückt, des Gradienten $dh/d\tau$, ferner der Verdampfungswärme in kalorischem Maße $l = \lambda/J$, des Gradienten $dl/d\tau$, der spezifischen Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck in gleichem Maße, d. h. $c_p' = \gamma_p'/J$, was sich, wie oben entwickelt, von $\bar{\gamma}'/J$ nicht merklich unterscheidet. Hieraus ist berechnet die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes $\bar{c}'' = \bar{\gamma}''/J$ nach der Formel (49), d. h. nach

$$\bar{c}'' = \bar{c}' + \frac{dl}{d\tau} - \frac{l}{273 + \tau},$$

und die Volumenänderung u beim Verdampfen nach der Formel (46), d. h. nach

$$u = \frac{lJ}{\vartheta \varrho g \, dh/d\tau},$$

wobei $g = 981$ die Schwerebeschleunigung und $\varrho = 13{,}60$ die Dichte des Quecksilbers ist.

---

[1]) Zum Teil enthalten in Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1901, Bd. II, Anhang.

Wasser

τ	h	$dh/d\tau$	l	$-dl/d\tau$	$\bar{c}'$	$\bar{c}''$	$u \cdot 10^{-3}$
0	0,460	0,0329	603,0	0,695	1,00	−1,90	210,7
20	1,739	0,1074	592,6	0,696	1,00	−1,72	58,7
40	5,491	0,2935	578,6	0,698	1,00	−1,53	19,65
60	14,88	0,6910	564,7	0,701	1,00	−1,39	7,65
80	35,46	1,440	550,6	0,704	1,01	−1,25	3,38
100	76,00	2,719	536,5	0,708	1,02	−1,13	1,65
120	149,1	4,735	522,3	0,712	1,03	−1,01	0,875
140	271,8	7,706	508,0	0,717	1,04	−0,91	0,498
160	465,1	11,846	493,6	0,723	1,05	−0,81	0,300
180	754,6	17,34	479,0	0,730	1,06	−0,73	0,190
200	1169	24,34	464,3	0,738	1,07	−0,65	0,126

Äther

τ	h	$dh/d\tau$	l	$-dl/d\tau$	$\bar{c}'$	$\bar{c}''$	$u \cdot 10^{-3}$
0	18,44	0,844	94,0	0,081	0,52	0,10	1,272
20	43,28	1,718	92,1	0,113	0,55	0,12	0,571
40	90,70	3,124	89,5	0,147	0,58	0,15	0,285
60	172,5	5,171	86,2	0,181	0,62	0,18	0,156
80	302,3	7,933	82,2	0,215	0,67	0,22	0,0916
100	495,3	11,53	77,6	0,249	0,73	0,27	0,0562
120	771,9	16,40	72,3	0,282	0,78	0,31	0,0350

Chloroform

τ	h	$dh/d\tau$	l	$-dl/d\tau$	$\bar{c}'$	$\bar{c}''$	$u \cdot 10^{-3}$
0	5,97	0,324	67,0	0,095	0,232	−0,108	2,366
20	16,05	0,725	65,1	0,097	0,234	−0,085	0,956
40	36,93	1,421	63,1	0,099	0,236	−0,064	0,443
60	75,54	2,515	61,1	0,101	0,238	−0,046	0,228
80	140,76	4,093	59,1	0,103	0,240	−0,030	0,128
100	242,85	6,206	57,0	0,105	0,242	−0,016	0,0768
120	392,57	8,851	54,9	0,107	0,244	−0,003	0,0492
140	600,02	11,963	52,7	0,109	0,246	+0,011	0,0333
160	873,42	15,422	50,5	0,111	0,248	+0,020	0,0236

Die vorstehend aufgeführten Zahlen für $\bar{c}''$ illustrieren an bestimmten Beispielen das, was S. 51 u. f. allgemein bezüglich des Vorzeichens von $\bar{\gamma}'' = \bar{c}'' \cdot J$ gesagt ist. Bei

Wasser ist $\bar{c}''$ resp. $\bar{\gamma}''$ für alle angegebenen Temperaturen negativ; hieraus folgt nach S. 51, daß trockener Wasserdampf bei adiabatischer Dilatation eine teilweise Kondensation erleiden muß. Bei Äther ist $\bar{c}''$ resp. $\bar{\gamma}''$ positiv; demgemäß wird trockener Ätherdampf eine teilweise Kondensation bei einer Kompression zeigen. Chloroform verhält sich oberhalb $\tau = 120^0$ wie Äther, unterhalb wie Wasser; trockener Chloroformdampf wird also seine teilweise Kondensation bei höheren Temperaturen durch Kompression, bei niedrigeren durch Dilatation erfahren.

Diese sehr merkwürdigen Resultate der Theorie sind durch die Beobachtung[1]) vollständig bestätigt worden.

Der Verlauf von $\bar{c}''$ ist übrigens bei allen drei aufgeführten Körpern in einer Hinsicht vollkommen übereinstimmend; bei allen steigt der Wert von $\bar{c}''$ an, nur fällt das beobachtete Temperaturintervall auf verschiedene Bereiche des Ansteigens. Man kann vielleicht als den allgemeinen Typus den des Chloroforms ansehen und als Regel betrachten, daß $\bar{c}''$ resp. $\bar{\gamma}''$ bei niedrigen Temperaturen negativ sind und mit wachsender Temperatur sich durch Null hindurch zu positiven Werten wenden. Die Adiabaten würden in diesem Falle bei niedrigen Temperaturen steiler, bei höheren flacher fallen, als die rechte Grenzkurve des Gebietes $(f+d)$.

Die Zahlen für $u = v'' - v'$ zeigen deutlich, wie selbst bis auf ziemlich hohe Temperaturen v', das bei allen drei behandelten Körpern Eins nicht erheblich übertrifft, klein ist neben v'', d. h., daß das spezifische Volumen der Flüssigkeit neben dem des koexistierenden Dampfes unbedeutend ist. Von diesem Verhältnisse ist oben wiederholt Gebrauch gemacht worden.

---

[1]) Hirn. Cosmos, T. 22, S. 413, 1863, Dupré C. R. T. 56, S. 960, 1863. Cazin, Ann. de chim. et phys. (4) T. 14, S. 374, 1868.

III. Abschnitt.

Zwei benachbarte Übergangsgebiete, insbesondere die der Verdampfung und der Sublimation.

---

§ 22. Geometrische Darstellung der benachbarten Übergangsgebiete.

Die Betrachtungen des vorstehenden Abschnittes haben Vorgänge betroffen, die vollständig innerhalb eines einzigen Übergangsgebietes, speziell des Verdampfungsgebietes verlaufen. Wir wenden uns jetzt zu den besonderen Gesetzen, die für die Überschreitung der Grenze zwischen zwei Übergangsgebieten gelten, und werden dabei wegen seiner großen praktischen Bedeutung den entsprechenden speziellen Fall, nämlich die Grenze zwischen den beiden Gebieten der Verdampfung aus flüssigem und aus festem Zustand, die wir jetzt als Verdampfungs- und Sublimationsgebiet unterscheiden wollen, in den Vordergrund stellen. Es ist nützlich, hierfür ein Bild beider Übergangsgebiete mit ihrer Umgebung in der für derartige Zwecke schon früher benutzten $v\vartheta$-Ebene zu entwerfen, was nach S. 25 am einfachsten durch die Verfolgung des Verlaufs eines Systems von Isopiesten, d. h. durch die Darstellung des Zusammenhanges zwischen Volumen und Temperatur für einen unter konstantem Druck befindlichen Körper geschieht. Wir wollen das in bezug hierauf früher nur Angedeutete nunmehr vollständig entwickeln, ohne wesentlich auf frühere Resultate zurückzugreifen. Dabei werden wir die normalen Körper, die sich beim Schmelzen

dilatieren, von den anormalen, die sich beim Schmelzen kontrahieren, sondern müssen.

Wir beginnen bei einer sehr niedrigen Temperatur, der Einfachheit halber, obwohl der betreffende Zustand bisher nicht realisierbar ist, mit der Temperatur des absoluten Nullpunktes $\vartheta = 0$ und einem willkürlich gewählten Druck p_n. Wir nehmen an, daß der Körper unter diesen Umständen fest ist und bei einer Wärmezufuhr, d. h. bei Steigerung der Temperatur, sein Volumen (in normaler Weise) langsam vergrößere. Die Isopieste p_n beginnt also mit einem steilen Anstieg, der anhält, bis der dem Druck p_n entsprechende Schmelzpunkt erreicht ist. Hier bewirkt weitere Wärmezufuhr zunächst keine weitere Temperaturänderung, sondern ein sukzessives Schmelzen der Substanz, das bei normalen Körpern von Dilatation, bei anormalen von Kontraktion begleitet ist. Die Isopieste verläuft also während des Schmelzens horizontal nach rechts bei normalen, horizontal nach links bei anormalen Körpern, wie dies die beiden schematischen Figuren 14 und 15 zur Anschauung bringen.

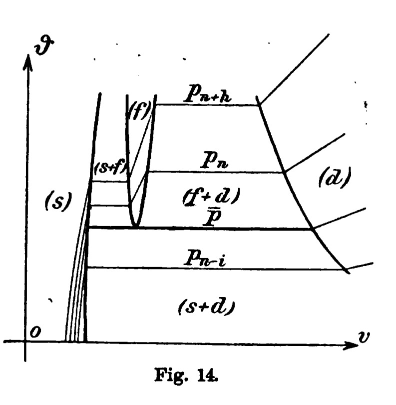


Fig. 14.

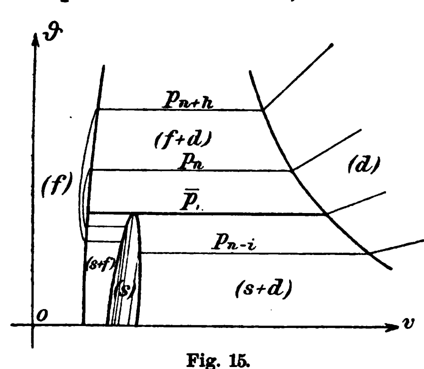


Fig. 15.

Ist die Substanz völlig geschmolzen, so ergibt weitere Wärmezufuhr wiederum eine Steigerung der Temperatur und bei den normalen Körpern im allgemeinen eine schneller als im festen Zustand verlaufende Volumenvergrößerung; die Isopieste p_n steigt demgemäß etwas langsamer an, als im Gebiet des festen Zu-

standes. Ist der dem Druck p_n entsprechende Siedepunkt erreicht, so tritt Verdampfung und somit wiederum ein horizontaler Verlauf der Isopieste ein, der anhält, bis die ganze Masse Dampfform angenommen hat. Dann beginnt der Anstieg von neuem, bei niedrigen Drucken angenähert in Geraden durch den Koordinatenanfang, gemäß dem dort nach S. 59 benutzbaren Gesetz $pv = B\vartheta$.

Bei anormalen Körpern setzt sich die Kontraktion mit abnehmender Schnelligkeit auch in das Gebiet der Flüssigkeit fort und wendet sich erst nach einiger Zeit zu einer Dilatation; die Isopieste hat hier also in dem Gebiet (f) der Flüssigkeit die in Fig. 15 dargestellte Form mit einer vertikalen Tangente, sie verläuft aber weiterhin analog wie bei normalen Körpern. Der Deutlichkeit halber sind in beiden Figuren die Gebiete (f) und $(s+f)$ viel zu breit im Verhältnis zu dem Gebiet $(f+d)$ und $(s+d)$ gezeichnet. Die Volumenänderung beim Verdampfen beträgt meist das Vielhundertfache von der beim Schmelzen.

Für einen höheren Druck p_{n+h} beginnt die Isopieste mit kleineren Volumen, also näher dem Koordinatenanfang; da sie die Isopieste p_n nicht schneiden darf, so ist ihr Verlauf, wie in den Figuren angedeutet, im wesentlichen bestimmt.

Für einen niedrigeren Druck p_{n-i} beginnt die Isopieste mit größerem Volumen, also ferner vom Koordinatenanfang. Da nach der Erfahrung bei normalen Körpern die Grenzkurven sowohl des Verdampfungs- als des Schmelzgebietes nach unten divergieren, so konvergieren bei diesen Körpern in gleicher Richtung die Grenzen des Flüssigkeitsgebietes (f). Gelangen sie innerhalb positiver ϑ zum Schneiden, wie das Fig. 14 andeutet, so ist das Flüssigkeitsgebiet nach unten begrenzt; es führen somit horizontale Gerade direkt von dem Gebiet der festen zu dem der flüssigen Phase, und es ist demgemäß Sublimation möglich. Die Horizontale durch das untere Ende des Flüssigkeitsgebietes ist die Grenze zwischen den oberhalb liegenden Gebieten $(s+f)$ und $(f+d)$ der Schmelzung und der Verdampfung und dem unterhalb liegenden Gebiet $(s+d)$ der Sublimation. Reicht das Flüssigkeitsgebiet bis auf die v-Achse, so ist Sublimation ausgeschlossen, — ein Fall, der uns nicht interessiert. In dem hier allein betrachteten gegenteiligen Fall werden die Iso-

piesten für Drucke, die unterhalb eines gewissen Grenzdruckes $\bar{p}$ liegen, direkt von dem Gebiet (s) nach (d) verlaufen.

Das Auftreten der Sublimation, das bei den normalen Körpern nur möglich war, ist bei den anormalen ersichtlicherweise notwendig; denn die ganze Gestalt der Isopiesten zeigt, daß bei abnehmendem Druck ein Verlauf der Isopiesten eintreten muß, bei dem der nach links und der nach rechts verlaufende horizontale Zweig zusammenfallen, und daß dann niedrigere Isopiesten direkt von dem Gebiet (s) der starren Phase zu dem (d) der dampfförmigen leiten müssen. Auf diese Weise tritt wieder ein singulärer Druck $\bar{p}$ hervor, dessen Isopieste die Grenze zwischen dem oberhalb liegenden Gebiet $(f+d)$ der Verdampfung und den unterhalb liegenden Gebieten $(f+s)$ und $(s+d)$ der Schmelzung und der Sublimation bildet.

In den Übergangsbereichen ist mit p auch ϑ konstant; dem singulären Druck $\bar{p}$ entspricht eine singuläre Temperatur, die $\bar{\vartheta}$ heißen möge. Die beiden Werten zugehörige Gerade in der $v\vartheta$-Ebene nennen wir kurz die Grenzgerade.

Denkt man sich über der $v\vartheta$-Ebene eine Fläche mit den Ordinaten p — die „Druckfläche" der Substanz — konstruiert, so gelangt man zu der S. 19 u. f. besprochenen Volumenfläche zurück, die hier auf einem abweichenden Wege gewonnen und nur auf andere Unabhängige (nämlich v und ϑ bezogen) ist. Die Bereiche $(s+f)$, $(f+d)$, $(d+s)$ in Fig. 14 und 15 entsprechen den cylindrischen Teilen dieser Fläche, die, auf die $p\vartheta$-Ebene projiziert, die Grenzkurven zwischen den Phasenbereichen liefern; die dem Druck $\bar{p}$ zugehörige Isopieste, in der die drei cylindrischen Gebiete zusammenhängen, liefert bei dieser Projektion den dreifachen Punkt.

Es ist schon auf S. 34 darauf hingewiesen worden, daß die Grenzkurven in dem dreifachen Punkt unter Winkeln zusammenstoßen, deren Größen sich aus den Wärmeaufnahmen und Volumenänderungen beim Übergang von einer Phase zur anderen bestimmen. Insbesondere gestattet die Formel (33) zu erkennen, daß die beiden Grenzkurven (fd) und (sd) im dreifachen Punkt zwar unter einem sehr kleinen Winkel, aber keineswegs knickfrei zusammenlaufen, resp. — was dasselbe ist —, daß die Übergangsgebiete $(f+d)$ und $(s+d)$ der Volumen- oder Druckfläche mit einem Knick in der

Grenzgeraden zusammenhängen. Bei Vertauschung der Buchstaben a, b, c in (33) mit f, d, s erhält man zunächst streng

$$\omega_{sf} + \bar{\vartheta}\left(v_{fd}\overline{\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)}_{fd} + v_{ds}\overline{\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)}_{ds}\right) = 0, \tag{90}$$

und bei Berücksichtigung, daß in der hier benutzen Annäherung

$$v_{fd} = \bar{v}'' = -v_{ds}$$

ist, auch

$$\overline{\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)}_{ds} - \overline{\left(\frac{dp}{d\vartheta}\right)}_{fd} = \frac{\omega_{sf}}{\bar{\vartheta}\bar{v}''}. \tag{91}$$

Hierin deuten die Striche über v und ϑ an, daß die Werte in der Grenzgeraden zu nehmen sind.

Nun ist $dp/d\vartheta$ die trigonometrische Tangente des Steigungswinkels der über der $v\vartheta$-Ebene konstruierten (hier cylindrischen) Druckfläche, ω_{sf} die spezifische Schmelzwärme der Substanz unter dem Grenzdruck $\bar{p}$; der Sprung in dem Werte jener Tangente beim Überschreiten der Grenzgeraden bestimmt sich also einfachst durch die Schmelzwärme, durch die Temperatur und das spezifische Volumen des Dampfes in der Grenzgeraden.

Der durch die Formel (91) bestimmte Knickungswinkel der Druckfläche zwischen den Gebieten $(f+d)$ und $(s+d)$ findet sich in allen bekannten Fällen als sehr klein. Man wird diese Grenze also nicht benutzen um die Grenzwerte $\bar{p}$ und $\bar{\vartheta}$ durch die Beobachtung zu bestimmen. Dies gelingt viel leichter und genauer durch Heranziehung des Schmelzungsvorganges, auf den wir aber erst weiter unten eingehen werden. Im voraus mag, gewisser Anwendungen wegen, bemerkt werden, daß bei Wasser der Wert $\bar{\vartheta}$ von 273, d. h. $\bar{\tau}$ von 0° C. kaum verschieden gefunden ist. —

Was die Beobachtungen über die im vorstehenden theoretisch entwickelten Gesetzmäßigkeiten angeht, so ist der Übergang von Verdampfung zu Sublimation bei abnehmendem, der umgekehrte bei zunehmendem Druck für verschiedene Substanzen ohne Schwierigkeit nachweisbar. Ein Quantum Kampfer (ein normaler Körper) in einem vertikalen evakuierten Glasrohr sublimiert bei geringer Erhitzung des unteren Rohrendes und schlägt sich in dem oberen Teil als fester Belag nieder; bei stärkerer Erhitzung schmilzt er und

verdampft. Im ersten Falle herrscht in dem Rohre ein niedrigerer Dampfdruck, im zweiten ein höherer.

Auch in offenen Gefäßen kann ein und derselbe Körper bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren, während er bei starkem Erhitzen schmilzt und verdampft. Es handelt sich dabei, wie schon S. 57 hervorgehoben ist, nicht um den Druck, den die Atmosphäre ausübt, und der in beiden Fällen der gleiche ist, sondern um den Druck, den die entwickelten Dämpfe ausüben, und der bei starker Verdampfung in ruhiger Luft schnell ansteigen und selbst den Grenzdruck $\bar{p}$ übertreffen kann.

Daß Eis im festen Zustande weit unter dem Schmelzpunkte verdampft, ist eine bekannte Tatsache; sie illustriert das Verhalten anormaler Körper. —

Der sehr kleine Knick in der Druckfläche ließ sich im qualitativ richtigen Sinne bereits aus den Regnaultschen Beobachtungen über Sättigungsdrucke deduzieren; eine quantitative Prüfung der Theorie für Wasser ist wiederholt, zuletzt von Juhlin[1]) geliefert worden. Man mißt am bequemsten die Differenz zwischen den Sättigungsdrucken über Eis und über unterkühltem Wasser. So fand z. B. Juhlin für Celsius-Temperaturen τ die folgenden in mm Quecksilber ausgedrückten Drucke.

τ	0°	−5°	−10°	−15°	−20°	−25°
p_{fd}	4,618	3,203	2,197	1,492	1,005	
p_{sd}	4,602	3,068	1,999	1,279	0,806	0,503.

Hieraus folgert Juhlin für den links stehenden Ausdruck in (91) den Wert 0,0459, während die Berechnung der rechten Seite unter Rücksicht auf die gewählten Druckeinheiten 0,044 ergibt. Auf andere Beobachtungen soll nicht eingegangen werden.

§ 23. Verhalten der Dampfkurven und der Adiabaten beim Passieren der Grenzgeraden.

Sowohl bei normalen, wie bei anormalen Körpern befindet sich ein Gemisch von Dampf und einer anderen Phase zu beiden Seiten der Grenzgeraden; es bietet sich sonach die Frage, wie sich die Dampfkurven über die Grenze hinweg fortsetzen.

[1]) Juhlin, Bih. Sv. Vet. Ak. Handb. Bd. 17, Nr. 1, 1891.

Im Gebiet $(f+d)$ ist

$$v_1 = (1-x_1)\,v' + x_1 v'' = v' + x_1 (v'' - v'), \tag{92}$$

im Gebiet $(s+d)$, falls der obere Index ^{0} die feste Phase bezeichnet,

$$v_2 = (1-x_2)\,v^0 + x_2 v'' = v^0 + x_2 (v'' - v^0), \tag{93}$$

wobei die unteren Indices 1 und 2 die beiden Gebiete $(f+d)$ und $(s+d)$ unterscheiden sollen. Hieraus folgt, daß gleichen x um so größere Gesamtvolumina entsprechen, je größer das bezügliche Volumen der nicht dampfförmigen Phase ist. Die Dampfkurven durchsetzen also die Grenzgerade mit einem doppelten Knick, resp. mit einer Stufe. Dies ergibt auch die direkte Anschauung, da die linke Grenze des ganzen Gebietes, in dem Dampf überhaupt auftritt, d. h. die Kurve $x=0$, bei normalen wie bei anormalen Körpern durch eine gebrochene Linie gegeben wird, die in den Figuren (14) und (15) deutlich hervortritt. An diese Grenzkurve schließen sich die den wachsenden x entsprechenden Dampfkurven an und enden mit der rechten Grenzkurve der Gebiete $(f+d)$ und $(s+d)$, welche in der Grenzgeraden $\vartheta = \bar{\vartheta}$ einen einfachen (schwachen) Knick besitzt.

Außer Dampf tritt bei normalen Körpern noch die feste Substanz zu beiden Seiten der Grenzgeraden auf; demgemäß kann man auch die Kurven konstanter Mengen der festen Phase über die Grenzkurve hin fortsetzen. Auch diese zeigen eine Stufe, und zwar im allgemeinen von noch weit größerer Ausdehnung, wie die Betrachtung der Grenzkurven $(s+f)$ gegen (f) und $(s+d)$ gegen (d) in Fig. 14 ergibt, die beide verschwindender Menge fester Substanz entsprechen.

Ganz dasselbe gilt bei anormalen Körpern für die flüssige Phase, für welche die Grenzkurven $(s+f)$ gegen (s) und $(f+d)$ gegen (d) in Fig. 15 verschwindender Menge entsprechen.

Wir können das erhaltene Resultat dahin zusammenfassen, daß beim direkten Passieren der Grenzgeraden $\vartheta = \bar{\vartheta}$ die Quantitäten aller Phasen sich sprungweise ändern. —

Noch wesentlicheres Interesse als der Verlauf der Dampfkurven nächst der Grenzgeraden bietet in mancher Hinsicht der Verlauf der Adiabaten.

Nach dem Inhalt von § 14 dürfen wir als festgestellt annehmen, daß die Adiabaten innerhalb des Gebietes $(f+d)$ und $(s+d)$ — vielleicht außer der unmittelbaren Nachbarschaft der linken Grenzkurve — von links nach rechts fallen, daß also eine adiabatische Dilatation eine Abkühlung bewirkt. Das Überschreiten der Grenzgeraden erfordert in jedem Falle ein Gefrieren oder ein Verdampfen der vorhandenen Flüssigkeit, denn in dem Gebiet $(s+d)$ ist Flüssigkeit nicht mehr vorhanden. Bei dem adiabatischen Übergang finden beide Umwandlungen gleichzeitig statt.

Das Gefrieren einer Flüssigkeit erfordert Wärmeentziehung oder läßt Wärme frei werden, das Verdampfen erfordert Wärmezufuhr oder verbraucht Wärme; die Bedingung eines adiabatischen Überganges ist, daß sich beide Prozesse in einer solchen Kombination abspielen, daß kein Wärmeüberschuß bleibt.

Bezeichnen wir die spezifische Verdampfungswärme mit λ_1, die spezifische Sublimationswärme mit λ_2, die spezifische Schmelzwärme mit λ_s, die Massen der festen, der flüssigen und der dampfförmigen Phase mit m^0, m', m'', so ist die gestellte Bedingung für den Übergang aus dem Gebiet $(f+d)$ nach $(s+d)$ ausgedrückt in den Formeln

$$-\lambda_s \delta m^0 + \lambda_1 \delta m'' = 0, \quad \delta m^0 + \delta m' + \delta m'' = 0, \tag{94}$$

wobei die δm die Zuwachse der betreffenden Masse in einem Teil des Umwandlungsprozeßes bezeichnen. Um diese und die folgenden Formeln nicht zu komplizieren, ist darauf verzichtet worden, in der Bezeichnung besonders anzudeuten, daß dieselben sich speziell auf die Grenzgerade beziehen; eine Verwechslung ist kaum möglich.

Da längs der Grenzgeraden $\vartheta = \bar{\vartheta}$ und somit λ_s und λ_1 konstant sind, so kann man beide Formeln über den gesamten Übergang, bei dem

$$0 < m^0 < m_2^0, \quad m_1' > m' > 0, \quad m_1'' \lesseqgtr m'' \gtrless m_2''$$

ist, integrieren, wodurch resultiert

$$\begin{gathered} -\lambda_s m_2^0 + \lambda_1 (m_2'' - m_1'') = 0, \\ m_2^0 - m_1' + m_2'' - m_1'' = 0. \end{gathered} \tag{95}$$

Hierzu kommen die Ausdrücke für die Gesamtvolumina

(96) $$V_1 = v' m_1' + v'' m_1'', \quad V_2 = v^0 m_2^0 + v'' m_2''.$$

Ist nun die Gesamtmenge der Substanz

$$M = m^0 + m' + m'',$$

und daneben die Stelle gegeben, an welcher innerhalb des Gebietes $(f+d)$ die Grenzgerade erreicht wird, d. h., sind die Werte m_1' und $m_1'' = M - m_1'$ vorgeschrieben, so bestimmen diese Formeln m_2^0, m_2'' und V_1, V_2. Insbesondere ergibt sich, da nach (29[1]) $\lambda_1 + \lambda_s = \lambda_2$ ist,

(97) $$m_2'' - m_1'' = \frac{m_1' \lambda_s}{\lambda_2}, \quad m_2^0 = m_1' \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$
$$V_2 - V_1 = v^0 m_2^0 - v' m_1' + v''(m_2'' - m_1'') = \frac{m_1'}{\lambda_2}(v^0 \lambda_1 - v' \lambda_2 + v'' \lambda_s).$$

Berücksichtigt man noch die Beziehungen $V = Mv$ und (für das Gebiet $(f+d)$ gültig) $m' = (1-x)M$, so nimmt die letzte Formel die Gestalt an

(98) $$v_2 - v_1 = \frac{1 - x_1}{\lambda_2}(v^0 \lambda_1 - v' \lambda_2 + v'' \lambda_s).$$

Sie ergibt nunmehr direkt die Größe des Sprunges, den v bei Überschreitung der Grenzgeraden erleidet, und hiermit die Stufe, welche ebenda die Adiabaten zeigen. Der Sprung verschwindet völlig, wenn $\lambda_s = 0$, also $\lambda_1 = \lambda_2$ und $v^0 = v'$ ist, d. h., wenn die Gebiete $(f+d)$ und $(s+d)$ in ihrer ganzen Breite zusammenhängen, und daher der dreifache Punkt seine Natur verliert. Im übrigen verschwindet er an der rechten Grenzkurve, wo $x = 1$ ist, und nimmt in der Richtung nach der linken zu. Dabei ist aber zu bedenken, daß die Formel nur den Sprung für den Übergang aus dem Gebiete $(f+d)$ in das Gebiet $(s+d)$ angibt und für die Grenze gegen das Gebiet $(s+f)$ ihre Bedeutung verliert.

Bei dem Übergang in umgekehrter Richtung, d. h. aus dem Gebiete $(s+d)$ nach $(f+d)$, muß die feste Phase teils durch Schmelzen, teils durch Verdampfen verschwinden; es treten sonach an Stelle von (94) die Bedingungen

$$\lambda_s \delta m' + \lambda_2 \delta m'' = 0, \quad \delta m^0 + \delta m' + \delta m'' = 0,$$

wobei die Grenzen für m^0, m', m'' sich aus dem Schema ergeben

$$m_2^0 > m^0 > 0\,,\quad 0 < m' < m_1'\,,\quad m_2'' \lesseqgtr m'' \lesseqgtr m_1''\,.$$

Man erhält sonach

$$\lambda_s m_1' + \lambda_2 (m_1'' - m_2'') = 0\,,\quad -m_2^0 + m_1' + (m_1'' - m_2'') = 0\,,$$

wozu die früheren Formeln (96) treten. Hieraus folgt

$$m_2'' - m_1'' = \frac{m_2^0 \lambda_s}{\lambda_1}\,,\quad m_1' = m_2^0 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\,,$$

$$V_2 - V_1 = \frac{m_2^0}{\lambda_1} (v^0 \lambda_1 - v' \lambda_2 + v'' \lambda_s)\,,$$

Beziehungen, die natürlich auch direkt durch Umformung aus (97) zu erhalten gewesen sein würden.

§ 24. Das indifferente Gleichgewicht einer Dampfatmosphäre.

Wir haben in § 81 des ersten Bandes die W. Thomsonsche Hypothese verfolgt, daß innerhalb der Atmosphären der Weltkörper, veranlaßt durch die fortgesetzt in denselben stattfindenden Strömungen, stets nahezu derselbe Zustand herrsche, wie in einem ruhenden Gas, zwischen dessen Unabhängigen die Gleichung der Adiabate besteht.

Wir wollen behufs Anwendung der vorstehenden Resultate diese Hypothese nunmehr in dem Falle einer Atmosphäre aus reinem Dampf verfolgen unter der speziellen Annahme, daß an der Oberfläche des Weltkörpers der Dampf überhitzt, also von flüssigen und festen Beimengungen frei ist. Dieser Fall ist, wie sich zeigen wird, der allgemeinste und enthält die anderen in sich.

Das Gesetz der Druckabnahme lautet nach Formel (139) in Bd. I, § 81

$$g \left(\frac{R}{r}\right)^2 dr = -v\,dp\,, \tag{99}$$

wobei R den Radius des Weltkörpers und g die Beschleunigung an seiner Oberfläche, r aber den Abstand des betrachteten Punktes vom Zentrum des Weltkörpers bezeichnet.

Um die Betrachtung zu vereinfachen, wollen wir Druck und Temperatur an der Oberfläche so vorgeschrieben denken, daß auf den Dampf das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz angewendet werden kann. In diesem Falle gilt für die

Temperatur ϑ innerhalb desjenigen Bereiches, wo sich der Dampf überhitzt verhält, nach Formel (142) in § 81 Bd. I das Gesetz

$$gR\left(1-\frac{R}{r}\right)=\gamma_p(\vartheta_0-\vartheta), \tag{100}$$

und mit der Temperatur ist der Druck verknüpft durch die Gleichung (143) der Adiabate

$$\vartheta^{\varkappa}/p^{\varkappa-1}=\text{Konst.}=\vartheta_0^{\varkappa}/p_0^{\varkappa-1}, \tag{101}$$

in der sich die Konstante durch die Werte ϑ_0, p_0 an der Oberfläche des Weltkörpers bestimmt.

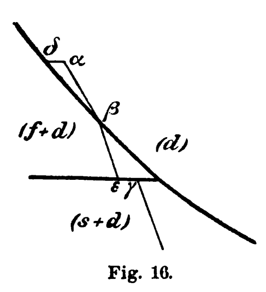


Fig. 16.

Der Anfangszustand ist in Fig. 16, die, wie 14 und 15 ein $v\vartheta$-Koordinatensystem voraussetzt, dargestellt durch den Punkt α in dem Gebiete (d) des überhitzten Dampfes. Die von ihm ausgehende Adiabate verläßt das Bereich des gesättigten Dampfes da, wo sie die rechte Grenzkurve des Verdampfungs- resp. des Sublimationsgebietes schneidet, d. h. in dem Punkte β, dessen p und ϑ sich aus der Kombination der Gleichung (101) der Adiabate mit einer der Gleichungen

$$G_{fd}(p,\vartheta)=0 \quad \text{oder} \quad G_{sd}(p,\vartheta)=0$$

zwischen Temperatur und Sättigungsdruck berechnen. Wir bezeichnen die auf diese Weise bestimmten Werte von ϑ und p durch ϑ_β und p_β und das aus ϑ_β sich ergebende r durch r_β.

Wir wollen nunmehr annehmen, daß die so gefundene Temperatur ϑ_β oberhalb der Temperatur $\bar{\vartheta}$ des dreifachen Punktes und somit oberhalb der in § 22 besprochenen Grenzgeraden liegt; in diesem Falle bezeichnet das Verlassen des Gebietes d die Bildung von Flüssigkeit, die wir trotz der Gravitation in Nebeltröpfchen schwebend denken dürfen.

Da nach den eingangs gemachten Annahmen das spezifische Volumen v'' des Dampfes sehr groß ist gegen das spezifische Volumen v' der koexistierenden Flüssigkeit, so läßt sich in der allgemein für das Gebiet $(f+d)$ geltenden Formel

$$Mv=m'v+m''v''$$

das erste Glied unterdrücken und schreiben

$$(102) \qquad Mv_1 = m''v'', \quad v_1 = x_1 v''.$$

Die Gleichung der Adiabaten für das Gebiet $(f+d)$ lautet nach (58^2) in den S. 46 eingeführten Bezeichnungen, falls C_1 eine Konstante bedeutet,

$$(103) \qquad C_1 = \bar{\gamma}' \ln(\vartheta) + \frac{\lambda_1 x_1}{\vartheta},$$

wobei nach (46) bei der Vernachlässigung von v'' neben v' gilt

$$(104) \qquad \lambda_1 = \vartheta \frac{dp}{d\vartheta} v''.$$

Die Kombination der drei Gleichungen (102), (103) und (104) ergibt

$$C_1 = \bar{\gamma}' \ln(\vartheta) + v_1 \frac{dp}{d\vartheta},$$

also, da v_1 mit dem v in der allgemeinen Formel (99) identisch ist,

$$[C_1 - \bar{\gamma}' \ln(\vartheta)]\, d\vartheta = -g \left(\frac{R}{r}\right)^2 dr.$$

Die Integration liefert hieraus, falls k_1 eine neue Konstante ist,

$$(105) \qquad \vartheta [C_1 - \bar{\gamma}'(\ln(\vartheta) - 1)] = k_1 + g \frac{R^2}{r},$$

und damit den Zusammenhang zwischen ϑ und r für das Gebiet $(f+d)$.

Die Konstante C_1 bestimmt sich aus (103), indem man rechts die der Nebelgrenze entsprechenden Werte $\vartheta = \vartheta_\beta$, $\lambda_1 = \lambda_{1\beta}$, $x_1 = 1$ einsetzt; analog ergibt sich k_1 aus (105), indem man auch noch $r = r_\beta$ macht.

Der Zustand der Atmosphäre folgt der Formel (105) bis in eine Höhe, in der die Temperatur gleich derjenigen $\bar{\vartheta}$ des dreifachen Punktes wird, resp. bis die Adiabate die Grenzgerade erreicht, was in dem Punkte ε der Fig. 16 geschehen möge. Über den weiteren Verlauf, d. h. über den Durchtritt der Adiabate durch die Grenzgerade aus dem Gebiet $(f+d)$ des Nebels in das Gebiet $(s+d)$ des Reifes ist im vorigen Abschnitt gehandelt. Nach dem dort

Abgeleiteten springt dabei die Dampfmenge m'', resp. das Verhältnis $m''/M = x$ um einen Betrag

$$x_\gamma - x_\varepsilon = (1 - x_\varepsilon)\frac{\lambda_3}{\lambda_2}, \tag{106}$$

(wobei der Index γ die Austrittsstelle der Adiabaten bezeichnet) und das spezifische Volumen um

$$v_\gamma - v_\varepsilon = \frac{1 - x_\varepsilon}{\lambda_2}(v^0\lambda_1 - v'\lambda_2 + v''\lambda_3); \tag{107}$$

hierin sind die λ und v sämtlich für $\vartheta = \bar{\vartheta}$, d. h. für die Grenzgerade zu nehmen.

Da längs $\varepsilon\gamma$ der Druck konstant gleich $\bar{p}$ ist, so entspricht diesem Übergang über die Grenzgerade nach (99) kein Zuwachs von r; in einer (reinen) Dampfatmosphäre findet sonach ein plötzlicher Übergang aus dem Bereich des Nebels in dasjenige des Reifes statt, keineswegs, wie man zunächst erwarten möchte, eine Vermittlung beider Bereiche durch eine Schicht, in der der Nebel allmählich durch Reif verdrängt wird.

Für das Reifgebiet $(s + d)$ ist die oben für das Nebelgebiet $(f + d)$ angestellte Überlegung einfach zu wiederholen; es gilt hier demgemäß in verständlicher Bezeichnung

$$C_2 = \bar{\gamma}^0 \ln(\vartheta) + \frac{\lambda_2 x_2}{\vartheta},$$

also

$$\vartheta[C_2 - \bar{\gamma}^0(\ln(\vartheta) - 1)] = k_2 + g\frac{R^2}{r}. \tag{108}$$

Die Konstante C_2 bestimmt sich durch Anwendung der ersten, k_2 durch Anwendung der zweiten dieser Gleichungen auf die Stelle γ, wobei zu beachten, daß sich zwar x_γ von x_ε, nicht aber ϑ_γ, r_γ von ϑ_ε, r_ε unterscheidet.

Hiermit ist das Gesetz, das ϑ mit r verbindet, in seiner ganzen Ausdehnung abgeleitet; das Gesetz für p folgt daraus vermittelst der für die Gebiete $(f + d)$ und $(s + d)$ charakteristischen Gleichungen $G_{fd}(p, \vartheta) = 0$ und $G_{sd}(p, \vartheta) = 0$. Die numerische Anwendung erfordert keine empirischen Gesetze weiter, als bereits herangezogen sind, sondern nur die Zahlwerte der Umwandlungswärmen für die Übergangs-

temperaturen ϑ_β, $\vartheta_\gamma = \vartheta_s$. Nur wenn man außer ϑ und p auch die Dichte des Dampfes in verschiedenen Entfernungen berechnen will, muß man noch eine empirische Formel oder eine Tabelle heranziehen.

Da alle Gase bei hinreichend niedriger Temperatur sich wie Dämpfe verhalten, so haben diese Resultate immerhin eine gewisse allgemeine Bedeutung. Ein noch größeres Interesse erregt indessen die Untersuchung des analogen Problems für ein Gemisch aus einem Gas und einem Dampf, das wir nunmehr in Angriff nehmen wollen.

IV. Abschnitt.

Ein Gemisch aus einem idealen Gas und einem verdampfenden Körper.

§ 25. Das Gebiet des überhitzten Dampfes.

Eine Reihe wichtiger Vorgänge in unserer Atmosphäre beruht auf deren Gehalt an Wasserdampf. Dieser Umstand wird es rechtfertigen, daß wir uns mit den thermo-dynamischen Eigenschaften eines Gemisches eines idealen Gases mit einem der Verdampfung fähigen Körper, d. h. also mit überhitztem Dampf sowie mit gesättigtem Dampf und flüssiger oder fester Substanz, etwas eingehender beschäftigen.

Als fundamentale Annahme führen wir ein, daß zwischen dem idealen Gas und der Beimengung keinerlei Wechselwirkungen stattfinden, so daß insbesondere (worauf wir weiter unten bei der systematischen Betrachtung der Gemische näher eingehen werden) der Druck, die Energie und die Entropie des Gemisches sich dadurch bestimmen lassen, daß man in dem gegebenen Raum V erst das Gas allein, sodann die verdampfbare Substanz allein der geforderten Temperatur ϑ ausgesetzt denkt, ihre Drucke, Energien, Entropien berechnet und sodann die Summen der analogen Größen für die Bestandteile des Gemisches bildet.

Es werden demgemäß auch die Grenzen der verschiedenen Phasenbereiche für die verdampfbare Substanz sich nach denselben Prinzipien bestimmen, als wenn letztere allein vorhanden wäre, und da das ideale Gas in allen Phasen dasselbe ist, so werden wir die Zustände des Gemisches über-

haupt passend in der $v\vartheta$-Ebene für den verdampfbaren Bestandteil darstellen. Die schematischen Figuren 14 bis 16 behalten sonach ihre Gültigkeit für die folgenden Untersuchungen; nur ist in jedem Gebiet den Phasen (s), (f), (d) noch das ideale Gas koexistierend und demgemäß der Verlauf der Grenzkurven quantitativ geändert zu denken.

Was die Bezeichnungen angeht, so wollen wir für die verdampfbare Substanz die früheren Symbole beibehalten, nur ihre ganze Masse mit m statt mit M bezeichnen, für das ideale Gas aber deutsche Buchstaben anwenden. Die Gesamtmasse M ist hiernach also entweder gegeben durch

$$M = \mathfrak{m} + m,$$

oder, wenn wir die festen, flüssigen und dampfförmigen Anteile von m einführen, durch

$$M = \mathfrak{m} + m^0 + m' + m''. \text{ —}$$

Wir beginnen mit der Untersuchung des Falles, daß der Dampf sich im überhitzten Zustand befindet, d. h. mit Vorgängen im Gebiete (d). Interesse bieten dabei für uns allein so niedrige Werte des Dampfdruckes, daß wir auf den Dampf ebenso, wie auf das ideale Gas, das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz anwenden dürfen. Wir schreiben demgemäß

$$pV = mb\vartheta, \quad \mathfrak{p}V = \mathfrak{m}\mathfrak{b}\vartheta, \tag{109}$$

woraus folgt

$$PV = MB\vartheta, \tag{110}$$

falls

$$P = p + \mathfrak{p} \tag{111}$$

den Gesamtdruck,

$$MB = mb + \mathfrak{m}\mathfrak{b} \tag{112}$$

die Konstante B des Gemisches definiert. Die Isopiesten des Gemisches sind hiernach in dem Gebiet (d) ebenso Gerade durch den Koordinatenanfangspunkt, wie für ein einfaches Gas oder für den reinen überhitzten Dampf.

Betrachtet man für den Dampf auch γ_v als konstant und die Energie (bis auf eine in E einzubeziehende Konstante) wie für ideale Gase nach Bd. I, § 58 durch $m\gamma_v\vartheta$

gegeben, so ist die Gesamtenergie des Gemisches

$$E = M\Gamma_v\vartheta, \tag{113}$$

wobei

$$M\Gamma_v = m\gamma_v + \mathfrak{m}\mathfrak{c}_v; \tag{114}$$

analog gilt für die Entropie

$$H = M[\Gamma_v \ln(\vartheta) + B\ln(V)]. \tag{115}$$

Beide Ausdrücke stellen die Summen der für die beiden Teile des Gemisches gültigen Werte dar.

Die Adiabaten des Gemisches in dem Gebiet (d) sind sonach durch die Gleichung

$$\Gamma_v \ln(\vartheta) + B\ln(V) = \text{Konst.} \tag{116}$$

gegeben, oder falls man die Beziehungen

$$B = \Gamma_p - \Gamma_v, \quad K = \Gamma_p/\Gamma_v, \quad M\Gamma_p = m\gamma_p + \mathfrak{m}\mathfrak{c}_p \tag{117}$$

einführt, durch

$$\vartheta V^{(K-1)/K} = C. \tag{118}$$

Da diese Formeln keine Eigenschaften des Dampfes benutzen, die ein Gas nicht auch besitzt, so sind sie natürlich auch für das Gemisch zweier Gase gültig und ohne weiteres auf eines mehrerer Gase zu erweitern. —

Bei der Anwendung auf atmosphärische Vorgänge ist in unseren Formeln die Beimengung an verdampfbarer Substanz jederzeit als sehr klein zu betrachten. Wir werden demgemäß hier, wie später, p neben $\mathfrak{p}$ oder P, m neben $\mathfrak{m}$ oder M vernachlässigen und in Formel (115) auch Γ_v mit $\mathfrak{c}_v$ und B mit $\mathfrak{b} = \mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v$ vertauschen dürfen.

So ergibt sich für die Entropie η der Masseneinheit

$$\eta = \mathfrak{c}_v \ln(\vartheta) + (\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)\ln(V) \tag{119}$$

oder bei Rücksicht auf (110) und bei Einführung der Bezeichnung

$$\mathfrak{c}_p/\mathfrak{c}_v = \mathfrak{k}$$

unter etwas geänderter Bedeutung der in η einbezogenen additiven Konstanten

$$\eta = \mathfrak{c}_p\left(\ln(\vartheta) - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\ln(P)\right). \tag{120}$$

Die Gleichung der Adiabate durch einen Ausgangspunkt α im Gebiete (d) folgt hieraus, indem man links für η den Wert des rechtsstehenden Ausdruckes, gebildet für die Stelle α, einsetzt.

Zum Zwecke der Diskussion der Formeln setzen wir bequem

$$\ln(\vartheta) = \Theta, \quad \ln(P) = \Pi \tag{121}$$

und erhalten so aus (120)

$$\eta = \mathfrak{c}_p\left(\Theta - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\,\Pi\right). \tag{122}$$

§ 26. Die Kondensationsgrenze.

Das Gebiet (d) ist nach S. 80 oberhalb der Temperatur $\bar{\vartheta}$ des dreifachen Punktes gegen das Gebiet $(f+d)$ abgegrenzt durch die Kurve von der Gleichung

$$G_{fd}(p, \vartheta) = 0, \quad \vartheta > \bar{\vartheta}, \tag{123}$$

unterhalb $\bar{\vartheta}$ gegen das Gebiet $(s+d)$ durch die Kurve

$$G_{sd}(p, \vartheta) = 0, \quad \vartheta < \bar{\vartheta}; \tag{124}$$

wir können dabei annehmen, daß $G_{fd} > 0$, $G_{sd} > 0$ dem Gebiet (d), $G_{fd} < 0$ dem Gebiet $(f+d)$, $G_{sd} < 0$ dem Gebiet $(s+d)$ entsprechen.

Gelangt man also auf irgend einer Kurve über eine dieser Grenzen, so wird damit das Gebiet des überhitzten Dampfes verlassen und ein Kondensationsgebiet betreten.

Nun ist nach (109[1]) und (110)

$$p = \frac{Pmb}{MB}; \tag{125}$$

die Grenze gegen $(f+d)$ wird also erreicht, wenn (abnehmend)

$$G_{fd}\left(\frac{Pmb}{MB}, \vartheta\right) = 0, \quad \vartheta > \bar{\vartheta},$$

die Grenze gegen $(s+d)$, wenn ebenso

$$G_{sd}\left(\frac{Pmb}{MB}, \vartheta\right) = 0, \quad \vartheta < \bar{\vartheta}$$

wird.

Unter den verschiedenen Wegen, um von einem gegebenen Anfangszustand α im Gebiet (d) nach der Kondensationsgrenze zu gelangen, sind natürlich die Isopyknen, Isothermen, Isopiesten und Adiabaten durch einfache Realisierbarkeit ausgezeichnet. Besondere praktische Bedeutung besitzen die beiden letzten.

Auf einer Isopieste bewegen wir das Gemisch, wenn wir es bei unverändertem Druck abkühlen; so verhält sich z. B. der Teil der Atmosphäre in der Umgebung eines allmählich abgekühlten festen Körpers. Nach dem zu (112) Gesagten bleiben hierbei mit dem Gesamtdruck P auch die Partialdrucke p und $\mathfrak{p}$ konstant. Wenn die Grenzkurve erreicht ist, findet Tau- oder Reifbildung statt, die auf dem eingetauchten Körper sichtbar gemacht werden kann, und aus der Temperatur, bei der dieser Vorgang eintritt, kann man auf den Gehalt der Luft an Dampf in dem Ausgangszustand α schließen. (Prinzip des Daniellschen Hygrometers.) In der Tat ergibt sich aus der Formel (123) resp. (124) der zu dem beobachteten Tau- oder Reifpunkt gehörige Sättigungsdruck p des Dampfes, und dieser ist nach dem vorstehenden identisch mit dem faktischen Dampfdruck im Ausgangszustand α; kennt man nun noch den Gesamtdruck P der Luft-Dampfatmosphäre und das Verhältnis der Konstanten b und $\mathfrak{b}$ resp. B, so erhält man m/M gegeben durch die Formel

$$\frac{m}{M} = \frac{pB}{Pb}.$$

Im Falle der Erdatmosphäre kann man dabei wegen der geringen Größe von m neben $\mathfrak{m}$, M mit $\mathfrak{m}$ und B mit $\mathfrak{b}$ vertauschen, also schreiben

$$\frac{\mathfrak{m}}{m} = \frac{p\mathfrak{b}}{Pb}.$$

Benutzt man weiter den bekannten Wert von $\mathfrak{m}$ für ein Kubikmeter, so erhält man m gleichfalls auf das Kubikmeter bezogen und hierdurch die sogenannte absolute Feuchtigkeit der Luft; bei Division durch den bei gleicher Temperatur möglichen maximalen Wert m_μ von m, welcher der Stelle δ in Fig. 16 entspricht, folgt auch die sogenannte relative Feuchtigkeit $m/m_\mu = \varphi$.

§ 27. Gas, Dampf und flüssige oder feste Substanz.

Wenn nach der in § 25 eingeführten Annahme bei den betrachteten Temperaturen der überhitzte Dampf das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz befolgt, so gilt das gleiche auch in den gleich temperierten Gebieten des gesättigten Dampfes, wo ja der Dampf denselben Zustand hat, wie in den, gleichen ϑ entsprechenden Stellen der rechten Grenzkurve des Verdampfungsgebietes. Nimmt man hinzu, daß in den betrachteten Temperaturgrenzen das von der festen oder flüssigen Substanz eingenommene Volumen gegenüber dem Gesamtvolumen vernachlässigt werden darf, so können für Gas und Dampf die Formeln von § 25 beibehalten werden, nur mit dem Unterschied, daß jetzt die Dampfmenge nicht mehr konstant gleich m ist, sondern von Ort zu Ort wechselt. Wir schreiben demgemäß für die Gebiete $(f+d)$ und $(s+d)$ jetzt statt (109)

$$pV = m''b\vartheta, \quad \mathfrak{p}V = \mathfrak{m}\mathfrak{b}\vartheta, \tag{126}$$

wobei nun p den der Temperatur ϑ entsprechenden Sättigungsdruck bezeichnet.

Hieraus ergibt sich, daß der Gesamtdruck P des Gemisches in diesen Gebieten nicht mehr auf Geraden durch den Koordinatenanfang konstant ist. Schreiben wir nämlich analog zu (110)

$$PV = MB'\vartheta, \tag{127}$$

so ist

$$MB' = m''b + \mathfrak{m}\mathfrak{b},$$

nimmt also mit der Entfernung von der rechten Grenzkurve ab; die Isopiesten des Gemisches sind somit, verglichen mit den genannten Geraden, nach oben gekrümmt. Dies folgt auch direkt aus der Beziehung $P = p + \mathfrak{p}$, wenn man bedenkt, daß $\mathfrak{p}$ auf Geraden durch den Koordinatenanfang, p aber auf horizontalen Geraden konstant ist.

Für die Entropie des Gemisches erhalten wir direkt durch Addition der Entropien seiner Bestandteile nach (115) und (58^2) bei Einbeziehung einer additiven Konstante in das Symbol H

$$H = \mathfrak{m}(\mathfrak{c}_v \ln(\vartheta) + \mathfrak{b}\ln(V)) + m\left(\bar{\gamma}' \ln(\vartheta) + \frac{\lambda x}{\vartheta}\right), \tag{128}$$

wobei $\bar{\gamma}'$ und λ für die Gebiete $(f+d)$ und $(s+d)$ in früherer Weise zu spezialisieren sind.

Wegen $\mathfrak{p}V = \mathfrak{m}\mathfrak{b}\vartheta = \mathfrak{m}(\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)\vartheta$ und $mx = m''$ ergibt die letzte Formel bei anderer Bestimmung der additiven Konstanten in H auch

$$(129) \qquad H = (\mathfrak{m}\mathfrak{c}_p + m\bar{\gamma}')\ln(\vartheta) - \mathfrak{m}\mathfrak{b}\ln(\mathfrak{p}) + \frac{\lambda m''}{\vartheta},$$

worin nach (126)

$$(130) \qquad \frac{p}{\mathfrak{p}} = \frac{m'' b}{\mathfrak{m}\mathfrak{b}}$$

ist, also m'' durch p und $\mathfrak{p}$ ausgedrückt werden kann.

Beschränken wir uns wieder auf die frühere Annäherung und vernachlässigen m neben $\mathfrak{m}$ oder M, p neben $\mathfrak{p}$ oder P, kürzen auch $\mathfrak{b}/b$ in ν ab, so können wir als für die Masseneinheit des Gemisches gültig bilden

$$(131) \qquad \eta = \mathfrak{c}_p \ln(\vartheta) - (\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)\ln(P) + \frac{\nu\lambda p}{\vartheta P}.$$

Bei Einführung der Substitution (121) ergiebt dies

$$(132) \qquad \eta = \mathfrak{c}_p\left(\Theta - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\Pi\right) + \nu\lambda p\, e^{-(\Theta+\Pi)}.$$

Hierin ist die Verdampfungswärme λ und der Druck p des in den betrachteten Gebieten gesättigten Dampfes nicht von Π, sondern nur von Θ abhängig.

§ 28. Übergang über die Grenzgerade $\vartheta = \bar{\vartheta}$.

Auf der Grenze zwischen den Gebieten $(f+d)$ und $(s+d)$ ist die Temperatur konstant gleich $\bar{\vartheta}$, es ändert sich aber beim Übergang von einem Punkt des oberen zu einem ihm nicht gegenüber liegenden Punkt des unteren Gebietes mit dem Volumen V der Gesmatdruck P (während der Partialdruck p des gesättigten Dampfes konstant bleibt) gemäß der bereits S. 77 besprochenen Umwandlung der flüssigen in feste und dampfförmige oder der festen in flüssige und dampfförmige Substanz. Hiernach ergibt sich für die zu einer Zustandsänderung längs der Grenzgeraden erforderliche Wärmezufuhr der Ausdruck

$$(133) \qquad \overline{d\Omega} = \mathfrak{p}\, dV + \bar{\lambda}_1\, dm'' - \bar{\lambda}_s\, dm^0;$$

darin sind die beiden letzten Glieder die bereits auf S. 77 in Rechnung gesetzten und beziehen sich auf die verdampfbare Substanz; das erste Glied wird durch das ideale Gas bedingt, für welches bei konstanter Temperatur die Wärme- und die Arbeitszufuhr sich zu Null ergänzen.

Die Striche über $d\Omega$ und den λ weisen auf die Grenzgerade hin.

Hieraus folgt für die Entropieänderung

$$\overline{dH} = \frac{\mathfrak{m}\mathfrak{b}\,dV}{V} + \frac{\bar{\lambda}_1\,dm''}{\vartheta} - \frac{\bar{\lambda}_s\,dm^0}{\vartheta},$$

oder da die Integration bei konstanter Temperatur $\bar{\vartheta}$ zu nehmen ist, hierbei aber $dV/V = d\mathfrak{p}/\mathfrak{p}$ ist und $\bar{\lambda}_1$ wie λ_s konstant sind, bis auf eine irrelevante Konstante

$$\bar{H} = -\,\mathfrak{m}\mathfrak{b}\ln(\mathfrak{p}) + \frac{\bar{\lambda}_1 m''}{\bar{\vartheta}} - \frac{\bar{\lambda}_s m^0}{\bar{\vartheta}}. \tag{134}$$

Für uns handelt es sich, wie auf S. 78, in erster Linie um den doppelten Knick $\varepsilon\gamma$ der Adiabaten in Fig. 16 beim Passieren der Grenzgeraden; wir haben also die vorstehende Formel auf die Stellen ε und γ gleicher Entropie anzuwenden, wodurch folgt, da $m^0_\varepsilon = 0$ ist,

$$\mathfrak{m}\mathfrak{b}\bar{\vartheta}\ln\left(\frac{\mathfrak{p}_\gamma}{\mathfrak{p}_\varepsilon}\right) = \bar{\lambda}_1\,(m''_\gamma - m''_\varepsilon) - \bar{\lambda}_s m^0_\gamma.$$

Hierin ist $m^0_\gamma = m - m''_\gamma$ und außerdem für m''_γ, m''_ε je der aus (130) folgende Wert zu setzen; dies ergibt, da auch $\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_s = \bar{\lambda}_2$ ist,

$$\mathfrak{m}\mathfrak{b}\bar{\vartheta}\ln\left(\frac{\mathfrak{p}_\gamma}{\mathfrak{p}_\varepsilon}\right) + \bar{\lambda}_s\,m + \mathfrak{m}\,\nu\bar{p}\left(\frac{\bar{\lambda}_1}{\mathfrak{p}_\varepsilon} - \frac{\bar{\lambda}_2}{\mathfrak{p}_\gamma}\right) = 0. \tag{135}$$

$\bar{p}$, $\bar{\lambda}_1$, $\bar{\lambda}_2$, $\bar{\lambda}_s$ sind ohne Indices ε oder γ gelassen, da sie längs der ganzen Grenzgeraden denselben Wert haben.

Bei Einführung der früheren Vernachlässigungen wird hieraus

$$(\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)\ln\left(\frac{P_\gamma}{P_\varepsilon}\right) + \frac{\bar{\lambda}_s}{\bar{\vartheta}}\frac{m}{\mathfrak{m}} + \frac{\nu\bar{p}}{\bar{\vartheta}}\left(\frac{\bar{\lambda}_1}{P_\varepsilon} - \frac{\bar{\lambda}_2}{P_\gamma}\right) = 0, \tag{136}$$

und unter Benutzung der Substitution (121) und einer neuen Abkürzung

$$m/\mathfrak{m} = \mu$$

für die absolute Feuchtigkeit auch

$$(137)\quad (\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)(\Pi_\gamma - \Pi_\varepsilon) + \frac{\mu \bar{\lambda}_s}{\bar{\vartheta}} + \frac{\nu \bar{p}}{\bar{\vartheta}}\left(\bar{\lambda}_1 e^{-\Pi_\varepsilon} - \bar{\lambda}_2 e^{-\Pi_\gamma}\right) = 0 .$$

Ist also der Eintrittspunkt der Adiabaten in die Grenzgerade und damit Π_ε gegeben, so bestimmt diese Formel Π_γ und damit den Austrittspunkt.

§ 29. Die Hertzsche Adiabatentafel.

Eine Diskussion der vorstehend entwickelten Adiabatengleichungen ist wegen deren Komplikation durchaus unmöglich; sind doch u. a. die in ihnen auftretenden Funktionen p und λ in ihrer Abhängigkeit von ϑ nur durch Interpolationsformeln dargestellt. Wegen gewisser wichtiger Anwendungen der Formeln hat H. Hertz[1]) ihre Diskussion durch ein graphisches Verfahren ermöglicht, das wir, als vorbildlich für die Überwindung der genannten in der Thermodynamik häufiger auftretenden Schwierigkeit, etwas genauer besprechen wollen. Als verdampfbare Substanz ist Wasser vorausgesetzt, es ist also $\bar{\vartheta} = 273$, $\bar{\tau} = 0^0$ Celsius.

In der am Schluß des Bandes beigegebenen Tafel, die der von Hertz konstruierten nachgebildet ist, sind in einem $\Pi\Theta$-Koordinatensystem [$\Pi = \ln(P)$, $\Theta = \ln(\vartheta)$] erstens vertikale und horizontale Gerade eingetragen, die einem Fortschreiten von P um 10 mm Hg (Quecksilberdruck), von ϑ oder τ um 1^0 Celsius entsprechen. Der Anfangspunkt links unten entspricht $P = 300$ mm Hg, $\vartheta = -20^0$ Celsius. Die mit 0^0 bezeichnete Horizontale entspricht der Grenzgeraden $\vartheta = \bar{\vartheta}$ in dem früheren $v\vartheta$-Koordinatensystem.

Zweitens befindet sich darin ein System äquidistanter Geraden, die der Gleichung

$$(\alpha)\qquad \eta = \mathfrak{c}_p\left(\Theta - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\,\Pi\right)$$

entsprechen, die Adiabaten des Gebietes (d) im Koordinatensystem $\Pi\Theta$. $\mathfrak{c}_p$ und $\mathfrak{k}$ beziehen sich auf Luft; demgemäß ist $\mathfrak{c}_p = 0,\ 2375\,J$, $\mathfrak{k} = 1{,}40$ vorausgesetzt.

[1]) Hertz, Meteor. Zeitschr. Bd. 1, S. 421, 1884.

Eine der Geraden ist mit dem Buchstaben α bezeichnet; es mögen demgemäß auch alle Kurven des Systems α-Adiabaten genannt werden. Der Abstand der verschiedenen α-Geraden ist so gewählt, daß er einer Zunahme der in technischen und thermischen Einheiten gemessenen Entropie η_t eines Kilogramms um 0,0025 kg-Kalorien entspricht.

Drittens findet sich in der obern Hälfte der Tafel, d. h. für $\vartheta > \bar{\vartheta}$ oder $\tau > 0^0$ Celsius, ein System von Adiabaten des Gebietes $(f+d)$, deren Gleichung nach (132) gegeben ist durch

$$(\beta) \qquad \eta_1 = \mathfrak{c}_p\left(\Theta - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\,\Pi\right) + \nu\lambda_1 p_1 e^{-(\Theta+\Pi)}.$$

Dabei ist λ_1 nach einer von Clausius angegebenen abgekürzten Formel

$$\lambda_1 = 607 - 0{,}708\,\tau$$

berechnet, für p sind die Werte aus der Tabelle auf S. 68 benutzt. Eine der Kurven, die gemäß dem an einer von ihnen befindlichen Buchstaben als β-Adiabaten bezeichnet werden mögen, ist durch den Punkt $\tau = 0$, $P = 760$ mm gezeichnet; der Zuwachs von η_1 von der einen zur andern ist wiederum 0,0025 kg-Kalorien.

Viertens ist in der unteren Hälfte der Tafel, d. h. für $\vartheta < \bar{\vartheta}$, $\tau < 0^0$ Celsius ein System Adiabaten des Gebietes $(s+d)$ eingetragen, für welches die Gleichung nach (132) lautet

$$(\gamma) \qquad \eta_2 = \mathfrak{c}_p\left(\Theta - \frac{\mathfrak{k}-1}{\mathfrak{k}}\,\Pi\right) + \nu\lambda_2 p_2 e^{-(\Theta+\Pi)}.$$

Die Zahlwerte der Parameter sind dieselben wie zuvor; λ_2 ist angenähert gleich $\lambda_1 + \lambda_s$, wobei für λ_1 der oben angegebene Wert, für λ_s aber 80 gesetzt ist. Eine der Kurven, die nach dem an die eine von ihnen gesetzten Buchstaben als γ-Adiabaten bezeichnet werden mögen, ist durch den Punkt $\tau = 0$, $P = 760$ mm gezeichnet, der Zuwachs von η_2 von einer zur andern ist derselbe wie zuvor von η_1.

Fünftens ist ein System punktierter Kurven gezeichnet, welche den maximalen Gehalt an Wasser abzulesen gestatten, den bei gegebenen P und ϑ ein kg Luft aufzunehmen vermag. Die Gleichung (125)

$$p = P\frac{mb}{MB},$$

in der nach dem Früheren MB mit $\mathfrak{m}\mathfrak{b}$ vertauscht werden darf, gibt einen im Gebiet (d) stets geltenden Zusammenhang zwischen der dampfförmig vorhandenen Wassermenge m und deren Partialdruck p; sie gilt auch für den Sättigungszustand und liefert hier durch

$$\frac{m}{\mathfrak{m}} = \frac{\nu p}{P}$$

den maximalen Wert $(m_\mu/\mathfrak{m}) = \mu_\mu$ von $m/\mathfrak{m}$.

Der Sättigungsdruck ist durch die Formeln (123) und (124) für $\vartheta > \bar{\vartheta}$ und $\vartheta < \bar{\vartheta}$ mit der Temperatur verbunden. Setzt man noch $\mathfrak{m} = 1$ kg und m_μ gleich einer Konstanten, so gibt

$$(\eta) \qquad \mu_\mu = \frac{m_\mu}{\mathfrak{m}} = \frac{\nu p}{P}$$

eine Gleichung zwischen P und ϑ allein, bestimmt also nach Einführung von $\ln(\vartheta) = \Theta$, $\ln(P) = \Pi$ eine Kurve in unserem Koordinatensystem, auf der der maximale Wassergehalt denselben Wert besitzt.

Die Kurven der Tafel sind für Werte von μ_μ gezeichnet, die von Kurve zu Kurve um 1 Gramm fortschreiten; die Zahlen 5, 10, 15, ..., die an einigen angebracht sind, beziehen sich auf diese Grammzahl.

Die kleine Nebentafel enthält eine graphische Darstellung der Formel (137), d. h. der Gleichung

$$(\varepsilon) \quad (\mathfrak{c}_p - \mathfrak{c}_v)(\Pi_\gamma - \Pi_\varepsilon) + \frac{\mu\bar{\lambda}_s}{\bar{\vartheta}} + \frac{\nu\bar{p}}{\bar{\vartheta}}\left(\bar{\lambda}_1 e^{-\Pi_\varepsilon} - \bar{\lambda}_2 e^{-\Pi_\gamma}\right) = 0,$$

und zwar ist Π_γ als Abszisse, μ als — nach unten positiv gezählte — Ordinate gewählt, Π_ε ist als konstanter Parameter geführt. Dabei sind von μ nur Werte berücksichtigt, die kleiner (im Grenzfall gleich) sind als die (bei der Temperatur $\bar{\vartheta}$ der Grenzgeraden und bei dem vorliegenden Druck) möglichen maximalen Zahlen μ_μ, die sich aus den Schnittpunkten des punktierten Kurvensystems der Haupttafel mit der Horizontalen $\tau = 0$, d. h. $\vartheta = \bar{\vartheta}$ ablesen lassen. $\mu = \mu_\mu$ entspricht $\Pi_\varepsilon = \Pi_\gamma$, denn für $\Pi_\varepsilon = \Pi_\gamma$ wird die Formel (ε) zu

$$\mu \bar{\lambda}_s + \frac{\nu \bar{p}}{P} (\bar{\lambda}_1 - \bar{\lambda}_2) = 0, \text{ d. h. zu } \mu = \frac{\nu \bar{p}}{P},$$

was nach Formel (η) den Maximalwert von μ für $p = \bar{p}$ liefert.

§ 30. Verwendung der Hertzschen Adiabatentafel.

Die besprochenen Kurvensysteme geben die graphische Darstellung aller der Adiabatengleichungen in den verschiedenen Gebieten. Sie gestatten somit alle Fragen zu beantworten, die jene zu lösen erlauben, insbesondere auch Aufschluß zu geben über die Zustände, die in einem Luft-Wassergemisch bei indifferentem Gleichgewicht, d. h. also unter Herrschaft der Adiabatengleichung, sich aneinander reihen, wenn der Zustand, d. h. also Druck, Temperatur, Feuchtigkeit an irgend einer Stelle vorgeschrieben ist. Diese Frage besitzt in betreff der Erdatmosphäre, wie wir sehen werden, ein großes Interesse. Die beigelegte Tafel gibt durch die stark eingetragene gepunktete Linie die Lösung dieser Frage für ein bestimmtes Zahlensystem, um die Methode der Anwendung an einem Beispiel zu zeigen.

Gegeben gedacht ist für eine beliebige Stelle α ein Wertsystem

$$\vartheta_\alpha = 301, \quad P_\alpha = 750 \text{ mm Hg}, \quad \varphi_\alpha = 0{,}5;$$

die letzte Zahl sagt aus, daß die als Dampf in der Luft enthaltene Flüssigkeitsmenge 50 Proz. der maximalen beträgt. Die Zahlen $\tau_\alpha = 28^0$, $P_\alpha = 750$ mm bestimmen den oberen Anfangspunkt der starken punktierten Linie in der Tafel. Durch ihn geht die schwache punktierte Kurve 22; es ist also $\mu_\mu = 22$ g die größte Flüssigkeitsmenge, die ein kg Luft unter den angegebenen Verhältnissen in Dampfform zu halten vermag, und die Zahl $\varphi_\alpha = 0{,}5$ sagt aus, daß faktisch nur 11 g vorhanden sind.

Da die Luft hier noch nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so liegt der Ausgangszustand (α) in dem Gebiet (d) des überhitzten Dampfes, wie das bei den allgemeinen Überlegungen der letzten Paragraphen resp. in Fig. 16 vorausgesetzt war. Die ihm zugehörige Adiabate ist demgemäß die Gerade der Gattung α, die durch den Ausgangspunkt geht.

Folgen wir ihr in der Richtung nach unten, d. h. nach niedrigeren Drucken, so passieren wir gleichzeitig abnehmende maximale Feuchtigkeiten. Auf dem Schnittpunkt der α-Adiabate mit der Kurve $\mu_\mu = 11$ ist die maximale Flüssigkeitsmenge der wirklich vorhandenen gleich: der Dampf ist gesättigt, und der erreichte Zustand (β) liegt auf der Kondensationsgrenze. Da derselbe bei einer Temperatur von etwas über 13° C., d. h. für ein $\vartheta > \bar{\vartheta}$, erreicht ist, so beginnt die Kondensation von Flüssigkeit, und β liegt auf der Grenze nach dem Gebiet $(f + d)$ (Fig. 16); Nebelbildung tritt ein, der Druck ist gleichzeitig etwa 640 mm Hg.

Die noch weiter sinkendem Druck entsprechenden Zustände liegen auf der durch die erreichte Stelle der Tafel gehenden β-Adiabaten. Die Temperatur nimmt jetzt im Verhältnis zum Druck langsamer ab als zuvor.

Die β-Adiabaten führen nur bis zur Grenzgeraden $\tau = 0°$ C., und die beschrittene erreicht jene Grenze in dem früher mit ε bezeichneten Punkt bei einem Druck von etwas mehr als 470 mm Hg. Dies ist der Ausgangswert für den Übergang durch die Grenzgerade, den zu verfolgen die Nebentafel dient. Wir gehen von dem erreichten Punkt der Grenzgeraden vertikal hinab bis zur oberen Grenze des darin verzeichneten Kurvensystems. Der hier erreichte Punkt entspricht μ_μ und P_ε; gehen wir den gezeichneten Kurven parallel bis zu der Ordinate $\mu = 11$, — der Anzahl Gramme Wasser, die 1 kg Luft nach unserer Annahme faktisch enthält, — so bezeichnet der erreichte Punkt einen Abszissenwert, der P_γ entspricht. Gehen wir hiervon wieder vertikal hinauf zur Grenzgeraden, so ist der Punkt (γ) unserer früheren Bezeichnung erreicht (Fig. 16). Jetzt ist die ganze Flüssigkeit in Reif- und Dampfform vorhanden, und für den weiteren Verlauf gewinnen die γ-Adiabaten Geltung. Die Abnahme der Temperatur relativ zum Druck findet hier merklich ebenso statt, wie auf den β-Adiabaten.

Die stark punktierte Kurve gestattet hiernach, für jeden erreichten Druck die zugehörige Temperatur und den zugehörigen Maximalwert μ_μ dampfförmigen Wassers abzulesen. Der letztere ist auf den β- und γ-Adiabaten auch wirklich in Dampfform vorhanden; die Differenz gegen das gesamte vorhandene μ (bei unserm Beispiel 11 gr) gibt die in Nebel- oder Reifform übergeführte Masse an.

Auch über die an jeder Stelle stattfindende **Dichte** des Gemisches kann man sich ohne Rechnung eine Anschauung bilden. Bezeichnet man dieselbe mit δ, so gilt nach (110)

$$\delta = P/B\vartheta,$$

also bei Einführung der Substitution (121)

$$(\delta) \qquad \ln(B\delta) = \Pi - \Theta.$$

Die Kurven konstanter Dichte sind also Gerade, und man könnte leicht die einem beliebigen System von δ-Werten entsprechenden Linien in die Tafel eintragen. Um die Tafel nicht zu überfüllen, ist indessen nur eine einzige dieser Geraden mit der Bezeichnung δ aufgenommen worden, die gestattet, die Verhältnisse der Dichten δ_1 und δ_2 in zwei beliebigen Punkten der Tafel, d. h. in zwei beliebigen Zuständen 1 und 2 in einfacher Weise zu vergleichen.

Hierzu hat man (etwa mit Hilfe eines angelegten Lineals) die Schnittpunkte der beiden Parallelen zu der δ-Geraden durch die Stellen 1 und 2 mit der Horizontalen $\tau = 0$ aufzusuchen und die ihnen entsprechenden Abszissenwerte p_1 und p_2 abzulesen; es ist dann $\delta_1 : \delta_2 = p_1 : p_2$, denn die Dichten in den Schnittpunkten sind dieselben, wie in den untersuchten Punkten, und bei gleichen Temperaturen ($\tau_1 = \tau_2 = \tau = 0$) verhalten sich die Dichten wie die Drucke. —

Im vorstehenden ist der Ausgangspunkt α der Betrachtung in dem Bereich (d) liegend angenommen; derselbe würde in das Gebiet ($f + d$) oder ($s + d$) fallen, wenn man bei mit Feuchtigkeit gesättigter Luft die Anfangstemperatur höher oder tiefer als 0° Celsius festsetzte. Da derartige Punkte aber auf dem vorhin durchmessenen Wege liegen, so sind diese Fälle im vorigen bereits im voraus mit erledigt.

Nur auf einen wichtigen Spezialfall mag besonders aufmerksam gemacht werden. Bei sehr geringer Feuchtigkeit kann es vorkommen, daß die α-Adiabate die dieser Feuchtigkeit entsprechende μ-Kurve erst unterhalb der Grenzgeraden $\tau = 0$ trifft. So würde dies bei unserm Beispiel stattfinden, wenn φ_α nicht gleich 0,5 sondern gleich 0,2 vorgeschrieben gewesen wäre. $\varphi_\alpha = 0{,}2$ gibt nämlich die absolute Feuchtigkeit zu 4,4 g in 1 kg Luft an, und die verlängerte α-Adiabate erreicht die Kurve $\mu_\mu = 4{,}4$ erst bei etwa -3^0 Celsius.

Hier erreicht also die α-Adiabate die Kondensationsgrenze in dem Gebiete $(s+d)$, die Kondensation liefert direkt Eis, das Nebelgebiet fällt ganz aus, und an das Gebiet des überhitzten Dampfes schließt sich unmittelbar das Reifgebiet.

§ 31. Das indifferente Gleichgewicht in der Erdatmosphäre bei Berücksichtigung von deren Feuchtigkeit.

Die Betrachtungen des vorigen Paragraphen sind völlig allgemein, sie gelten, gleichviel unter welchen Kräften das im indifferenten Gleichgewicht befindliche Gemisch sich befindet. Wir machen von ihnen nunmehr die wichtige Anwendung auf den Fall der Erdatmosphäre, also eines unter der Wirkung der Schwere stehenden Gemisches, und wählen als Ausgangspunkt α für die zu untersuchende Zustandsreihe den Zustand an der Erdoberfläche, den wir als durch die Beobachtung bestimmt denken wollen. Es lassen sich dann nicht nur in der oben erörterten Weise die sämtlichen auf dem Lot durch den Ausgangspunkt einander folgenden Zustände ableiten, es läßt sich auch angeben, in welcher Höhe über der Erde ein jeder von ihnen eintritt, ein Problem, dessen Wichtigkeit ohne weiteres einleuchtet.

Da es sich bei dieser Frage um relativ geringe Erhebungen über die Erdoberfläche handelt, so betrachten wir die Schwerkraft als konstant, setzen also an Stelle von (99)

$$g\,dh = -v\,dP, \tag{138}$$

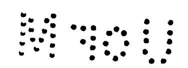
wobei h die Erhebung über die Erdoberfläche bezeichnet.

Nun ist $vP = B\vartheta$, wofür man in der benutzten Annäherung auch setzen darf $vP = \mathfrak{b}\vartheta$, und wir erhalten somit

$$g\,dh = -\mathfrak{b}\vartheta\,dP/P. \tag{139}$$

Die strenge Ausführung der Integration erfordert die Kenntnis des Gesetzes für ϑ als Funktion von P oder h, das in unserem Falle höchst kompliziert ist; in den meisten Fällen genügt es aber, für ϑ den mittleren Wert ϑ_m in dem Integrationsgebiet zu setzen und demgemäß zu bilden, indem man noch an der Erdoberfläche $h=0$, $P=P_\alpha$ setzt,

$$gh = \mathfrak{b}\vartheta_m \ln(P_\alpha/P).$$



Bei Einführung der Substitution (121) liefert dies als für alle Gebiete gültig

(140) $$gh = \mathfrak{b}\vartheta_m(\Pi_\alpha - \Pi).$$

Den bezüglichen mittleren Wert ϑ_m bestimmt man passend durch sukzessive Annäherung, indem man zunächst mit der Temperatur an der Erdoberfläche (der unteren Integrationsgrenze) rechnet, auf diese Weise die Temperatur im untersuchten Punkt (der oberen Integrationsgrenze) in einer ersten Annäherung findet und nun mit dem Mittel aus diesen beiden Zahlen die Rechnung wiederholt.

Für viele Zwecke ist es genügend, wenn man in Formel (140) $\vartheta_m = 273$ setzt, und für die Ausführung dieser rohesten Annäherung bietet die Hertzsche Tafel in der ganz unten angebrachten Höhenskala ein einfaches Mittel.

Nach (140) ist h linear in Π; die Höhenskala zeigt daher gleich große Teile. Ihr Nullpunkt sollte eigentlich verschiebbar sein, nämlich stets der Abszisse Π_α, die durch den Druck an der Erdoberfläche bestimmt wird, entsprechen. Da dies nicht wohl angeht, ist er an die $P_\alpha = 760$ mm Hg bestimmende Stelle gelegt, so daß, wenn P_α von diesem Wert abweicht, eine einfache Korrektion anzubringen ist.

Bei dem S. 95 behandelten Beispiel ist $P_\alpha = 750$ mm Hg angenommen. Der bezügliche Anfangspunkt liegt über der Abszisse $h = 100$ m; es ist demgemäß von allen abgelesenen Höhen 100 m in Abzug zu bringen. Man erkennt so leicht, daß bei dem in der Tafel durch die stark punktierte Linie dargestellten Beispiel die Kondensation von (flüssigem) Wasser, also die Wasserwolkenbildung, in einer Höhe von rund 1800 m beginnt, daß der Übergang aus dem Nebel- in das Reifgebiet sich durch die Höhe von 3700 bis 3850 m erstreckt usf.

Das letztgenannte Resultat mag besonders betont werden; die Luft-Dampfatmosphäre verhält sich also abweichend von der reinen Dampfatmosphäre, in welcher der betreffende Übergang sich nach S. 82 sprungweis vollzieht.

Das vorausgesetzte Beispiel liefert in der Erdatmosphäre alle überhaupt möglichen Zustände der Feuchtigkeit: trocknen Dampf, Dampf und Nebel, Dampf mit Nebel und Reif gleichzeitig, Dampf mit Reif allein, übereinander geschichtet, und stellt daher gewissermaßen den allgemeinsten Fall dar. Doch

können gewisse Gebiete auch fehlen. Ist an der Erdoberfläche der Dampf gesättigt und der kondensierte Teil fest, so herrscht in der ganzen Atmosphäre der letzte Zustand; ist der Dampf gesättigt und der kondensierte Teil flüssig, so folgen sich allein die drei letzten Zustände. Ist aber an der Erdoberfläche der Dampf ungesättigt und die Feuchtigkeit hinreichend gering, so folgt nach dem am Schluß von § 30 Gesagten direkt der vierte Zustand auf den ersten. Hier gelangt man also beim Aufstieg, ohne Nebelwolken zu passieren, direkt aus dem Gebiete trockenen Dampfes in dasjenige der Reifwolken.

Die im vorhergehenden immer zugrunde gelegte Annahme, daß die Kondensationsprodukte dem Dampf-Luftgemisch beigemischt bleiben, ist allerdings bei der Anwendung auf solche Fälle, wo es zu ausgiebiger Kondensation kommt, in der Endatmosphäre nicht erfüllt; denn hier wird ein mehr oder weniger großer Teil der Kondensationsprodukte als Regen oder Schnee (Hagel) unter Wirkung der Schwere ausfallen. Dies hat freilich unter der von uns gemachten Voraussetzung relativ geringer Wassermengen auf die adiabatische Zustandsänderung, welche im aufsteigenden Luftstrom, also bei fortschreitender Kondensation stattfindet, keinen merklichen Einfluß. Anders verhält es sich aber mit der adiabatischen Zustandsänderung der wieder herabsinkenden Luftmasse. Hier wird die β- (oder γ-) Adiabate wegen des nun verringerten Wertes von μ in einem höher gelegenen Punkte verlassen werden, als wo sie auf dem Hinwege erreicht worden war; die weitere Zustandsänderung findet auf einer α-Adiabate statt, und wenn die Luftmasse ihr Ausgangsniveau wieder erreicht hat, so hat sie keinen geschlossenen Kreisprozeß durchlaufen, sondern, wie aus der Hertzschen Tafel sofort ersichtlich ist, eine höhere Temperatur als im Ausgangszustande angenommen; zugleich ist ihre absolute und umsomehr die relative Feuchtigkeit vermindert. Eine der auffälligsten Erscheinungen, welche durch den eben erörterten Vorgang ihre Erklärung findet, sind die als Föhn bezeichneten heißen und trocknen Winde, welche eine Gebirgskette überschritten und dabei eine annähernd adiabatische Zustandsänderung durchgemacht haben.

V. Abschnitt.

Dampfarbeits- und Dampfkältemaschinen.

---

§ 32. Ein Carnotscher Kreisprozeß im Verdampfungsgebiet.

Wie Bd. I, § 56 gezeigt ist, gilt für jede Art von Kreisprozessen, d. h. von Zustandsänderungen, die den betrachteten Körper schließlich zum Anfangszustand zurückleiten, zwischen den Gesamtaufwendungen von Wärme (Ω) und Arbeit (A) die Beziehung

$$(A) + (\Omega) = 0 . \tag{141}$$

Auf ihr beruht die Konstruktion von Maschinen, die durch wiederholte Ausführung desselben Kreisprozesses Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme verwandeln.

Bei den rein thermisch-mechanischen Umsetzungen spielte derjenige speziell von Carnot erfundene Kreisprozeß eine ausgezeichnete Rolle, der zwischen zwei Isothermen und zwei Adiabaten verläuft. Derselbe besitzt auch in dem Übergangsgebiet von Flüssigkeit in Dampf eine große Bedeutung, und wir wollen ihn demgemäß in seinem Verlauf genauer verfolgen. Dabei bedienen wir uns passend der Darstellung in einer Vp-Ebene, betrachten also ein beliebig gegebenes Quantum des Dampf-Flüssigkeitsgemisches. Bezüglich der Hilfsmittel zur Erzeugung eines Carnotschen Kreisprozesses genügt es, auf das in Bd. I, § 72 Ausgeführte zu verweisen.

Nach dem S. 44 Entwickelten ist das Verdampfungsgebiet auch in der Vp-Ebene links, d. h. nach der Seite der reinen Flüssigkeit, durch eine (nach rechts) steil an-

steigende, rechts, d. h. nach der Seite des reinen Dampfes, durch eine schwächer abfallende Kurve begrenzt. Die Isothermen, die im Flüssigkeitsgebiet sehr steil, im Dampfgebiet schwächer (hyperbolisch) fallen, sind im Verdampfungsgebiet horizontale Gerade. Die Adiabaten fallen je nach der Natur der Flüssigkeit steiler oder flacher als die rechte Grenzkurve; ihre Gleichung folgt aus dem Wert der Entropie H des Gemisches, für den nach (58^2) gilt

$$C_1 + M\gamma' \ln(\vartheta) + \frac{\lambda m}{\vartheta} = H; \tag{142}$$

dabei bezeichnet γ' die spezifische Wärme der Flüssigkeit, λ die spezifische Verdampfungswärme, M die Masse des Gemisches und m diejenige des dampfförmigen Anteiles. Da γ' hier stets als eine Konstante geführt wird, die sich von γ'_p nicht merklich unterscheidet, so ist der auf die Grenzkurve hinweisende Strich über γ' fortgelassen worden; ebenso ist zur Vereinfachung m für m'' gesetzt.

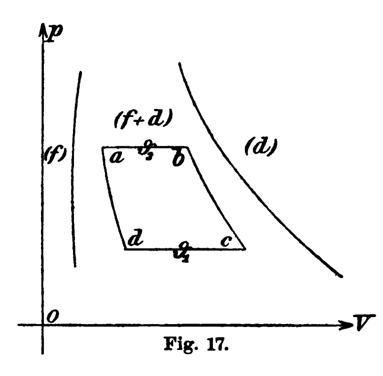


Fig. 17.

Gehen wir nun von einem Zustand (a) auf der Isotherme $\vartheta = \vartheta_2$ aus (Fig. 17) und bewirken durch Zuführung von Wärme und durch Expansion unter konstantem Druck p_2 Verdampfung, so wandert der Zustand auf der Isotherme ϑ_2, und zur Erreichung des Punktes (b) sind die Aufwendungen an Arbeit und Wärme erforderlich

$$A_{ab} = -p_2 u_2 m_{ab}, \quad \Omega_{ab} = \lambda_2 m_{ab}, \tag{143}$$

wobei p_2, u_2, λ_2 sich auf die Temperatur ϑ_2 beziehen, und m_{ab} die längs (ab) verdampfte Masse Flüssigkeit bezeichnet.

Von dem etwa von außen auf den Stempel wirkenden Atmosphärendruck ist dabei wiederum abgesehen, da derselbe als konstant für einen vollen Kreisprozeß keinen Aufwand von Arbeit zur Überwindung erfordert.

In (b) beginnt die adiabatische Dilatation; wir haben demgemäß für die Strecke (bc)

(144) $$A_{bc} = -\int_{(bc)} p\,dV\,, \quad \Omega_{bc} = 0\,,$$

wobei zwischen p und V die Gleichung der Adiabate stattfindet, die aus (142) hervorgeht, wenn darin λ in seiner Abhängigkeit von ϑ, m in seiner Abhängigkeit von V und ϑ eingeführt und schließlich ϑ gemäß der für das Verdampfungsgebiet charakteristischen Gleichung $G(p, \vartheta) = 0$ durch p ausgedrückt wird.

Für die isothermische Änderung (cd) gilt analog zu (143)

(145) $$A_{cd} = +p_1 u_1 m_{dc}\,, \quad \Omega_{cd} = -\lambda_1 m_{dc}\,,$$

und für die den Kreisprozeß schließende Adiabate (da)

(146) $$A_{da} = -\int_{(da)} p\,dV\,, \quad \Omega_{da} = 0\,.$$

Da die längs einer Kurve der Vp-Ebene zugeführte Arbeit gemessen wird durch das Flächenstück, welches durch die Kurve, durch zwei Vertikale und durch die Abszissenachse begrenzt wird und welches positiv oder negativ zu zählen ist, je nachdem der Anfangspunkt rechts oder links vom Endpunkt liegt, so ergibt sich nach dem über den Verlauf der Adiabaten soeben Gesagten, daß bei dem betrachteten Kreisprozeß $A_{bc} < 0$, $A_{da} > 0$ ist. Der ganze Vorgang ist hiernach also qualitativ klargestellt und stimmt mit dem bei idealen Gasen früher betrachteten überein.

W ä r m e wird a u f g e n o m m e n bei der höheren Temperatur ϑ_2, a b g e g e b e n bei der niederen ϑ_1; A r b e i t wird g e w o n n e n auf dem Zweig (abc), a u f g e w a n d t auf dem Zweig (cda). Die Differenzen beider Wärmen und beider Arbeiten kompensieren sich nach Formel (141), und zwar ist nach der geometrischen Bedeutung von (A) als der n e g a t i v gerechneten vom Kreisprozeß umschlossenen Fläche $(\Omega) > 0$, d. h. $\Omega_{ab} > -\Omega_{cd}$; es wird in Summa Wärme aufgewandt, Arbeit gewonnen. Bei entgegengesetzter Umlaufung des Kreises kehren die Ausdrücke für alle A und Ω ihr Vorzeichen um; es gilt demgemäß das Umgekehrte von dem soeben Gesagten. Eine Maschine, die wiederholt den ersteren (direkten) Kreisprozeß ausführt, wird sonach von der einem höher temperierten Reservoir entnommenen Wärme einen Teil in Arbeit umsetzen, während sie den anderen

ungenützt an das tiefer temperierte Reservoir abgibt; eine Maschine, die den letzteren (inversen) Kreisprozeß benutzt, wird mit Hilfe von Arbeit einem tiefer temperierten Reservoir Wärme entziehen und dieselbe, zuzüglich der aus der Arbeit resultierenden, an ein höher temperiertes abgeben. Erstere würde eine ideale Dampf-Arbeitsmaschine, letztere eine ideale Dampf-Kältemaschine repräsentieren.

Wie bei den entsprechenden Luftmaschinen werden wir uns hier nur mit der Entwicklung derjenigen Sätze beschäftigen können, die zum Verständnis der Wirkungsweise dieser so ungemein wichtigen Maschinen erforderlich sind, aber von allen technischen Einzelheiten absehen.[1]) Zunächst mögen die obigen Gleichungen des Carnot-Prozesses etwas weiter entwickelt werden.

Die in den Formeln (143) bis (146) auftretenden Funktionen sind ersichtlich nicht sämtlich voneinander unabhängig. Da (b) und (c) auf der einen, (d) und (a) auf der anderen Adiabate liegen, so gilt jedenfalls

$$(147)\qquad \begin{aligned} M\gamma' \ln(\vartheta_2) + \frac{\lambda_2 m_b}{\vartheta_2} &= M\gamma' \ln(\vartheta_1) + \frac{\lambda_1 m_c}{\vartheta_1}, \\ M\gamma' \ln(\vartheta_2) + \frac{\lambda_2 m_a}{\vartheta_2} &= M\gamma' \ln(\vartheta_1) + \frac{\lambda_1 m_d}{\vartheta_1}; \end{aligned}$$

Diese Formeln bestimmen, wenn ϑ_1 und ϑ_2 vorgeschrieben sind, zu gegebenem m_b resp. m_a das zugehörige m_c resp. m_d. Daß je nach Umständen $m_b \gtrless m_c$, $m_a \gtrless m_d$ sein kann, ist § 15 ausführlich erörtert worden.

Ferner wird nach (147)

$$(148)\qquad \frac{\lambda_2 m_{ab}}{\vartheta_2} = \frac{\lambda_1 m_{dc}}{\vartheta_1},$$

woraus dann, gemäß (143^2) und (145^2), folgt

$$(149)\qquad \frac{\Omega_{ab}}{\vartheta_2} = -\frac{\Omega_{cd}}{\vartheta_1},$$

in Übereinstimmung mit dem in Bd. I, § 90 für den Carnotschen Kreisprozeß ganz beliebiger Substanzen nachgewiesenen Resultat.

---

[1]) Ausführliche Darstellung z. B. in Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1900 und 1901.

Für den Wirkungsgrad

$$(150) \qquad \nu_0 = \frac{(\Omega)}{\Omega_{ab}}$$

ergibt sich hier, wo wiederum $(\Omega) = \Omega_{ab} + \Omega_{cd}$ ist,

$$(151) \qquad \nu_0 = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2},$$

gleichfalls in Übereinstimmung mit dem a. a. O. allgemein erhaltenen.

Die Berechnung von A_{bc} und A_{da} nach der oben angegebenen (direkten) Methode verlangt die Heranziehung empirischer Gesetze. Man vermeidet die letzteren, wenn man berücksichtigt, daß nach der Energiegleichung wegen $\Omega_{bc} = 0$, $\Omega_{da} = 0$

$$E_c - E_b = A_{bc}, \quad E_a - E_d = A_{da}$$

ist, und daß für E nach (58^1) folgt

$$(152) \qquad E = C + m(\lambda - pu) + \gamma' M \vartheta .$$

Man hat sonach

$$(153) \qquad \begin{aligned} A_{bc} &= (m_c(\lambda_1 - p_1 u_1) + \gamma' M \vartheta_1) - (m_b(\lambda_2 - p_2 u_2) + \gamma' M \vartheta_2), \\ A_{da} &= (m_a(\lambda_2 - p_2 u_2) + \gamma' M \vartheta_2) - (m_d(\lambda_1 - p_1 u_1) + \gamma' M \vartheta_1), \end{aligned}$$

wobei die zu m_a und m_b gehörigen m_d und m_c aus (147) zu entnehmen sind. Für die Anwendung dieser Formeln sind keine empirischen Gesetze nötig; es genügt die Heranziehung einzelner empirischer Zahlwerte.

Bei dem inversen Prozeß haben die gefundenen Ausdrücke für die Aufwendungen von Wärme und Arbeit mit umgekehrten Vorzeichen Geltung.

§ 33. Rechnerische Verfolgung einiger Carnotschen Kreisprozesse.

Für die numerische Verfolgung des Vorganges empfiehlt es sich, ϑ_1, ϑ_2 und damit die zugehörigen p_1, p_2 als gegeben zu betrachten, ferner die Gesamtmasse M der arbeitenden Substanz und das eingenommene Volumen V in den beiden Stadien a und b. Den Punkt a legt man vorteilhaft auf die linke Grenzkurve, so daß $m_a = 0$, $m_{ab} = m_b$,

$V_a = Mv'$, $V_b = Mv' + m_b u_2$ ist; die letzte Formel bestimmt dann m_b zu

$$m_b = \frac{V_b - V_a}{u_2}.$$

Ist so m_b gefunden, so liefert (147[1])

$$m_c = \frac{\vartheta_1}{\lambda_1}\left(\frac{\lambda_2 m_b}{\vartheta_2} + M\gamma' \ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)\right),$$

während für V_c gilt

$$V_c = Mv' + m_c u_1.$$

Für m_d gibt (147[2]), da $m_a = 0$ ist,

$$m_d = \frac{\vartheta_1}{\lambda_1} M\gamma' \ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right);$$

für V_d gilt

$$V_d = Mv' + m_d u_1.$$

Wenn wir die Formeln auf Wasser anwenden, so können wir, da für diese Substanz nahe der rechten Grenzkurve die Adiabaten steiler fallen als die Dampfkurven, zur Vereinfachung noch $m_b = M$ annehmen, also **vollständige Verdampfung** auf dem Zweig (ab) voraussetzen.

Dividieren wir die obigen Formeln durch die Masse M der arbeitenden Substanz und benutzen die früheren Bezeichnungen $m_h / M = x_h$, $V_h / M = v_h$, $A_{hk} / M = \alpha_{hk}$, $\Omega_{hk} / M = \omega_{hk}$, so resultiert folgendes System

(154)
$$x_a = 0, \quad x_b = 1, \quad x_c = \frac{\vartheta_1}{\lambda_1}\left(\frac{\lambda_2}{\vartheta_2} + \gamma' \ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)\right),$$
$$x_d = \frac{\vartheta_1}{\lambda_1} [illegible] \left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right),$$
$$v_a = v', \quad v_b = v' + [illegible]$$
$$v_d [illegible]$$

(155)
$$\alpha_{ab} = [illegible]$$
$$\alpha_{bc} [illegible]$$
$$\alpha_{cd} [illegible]$$
$$\alpha_{d} [illegible]$$

Um [illegible] Kreispro[illegible]

wir zunächst $\vartheta_1 = 303$, $\vartheta_2 = 423$ annehmen; dem entspricht dann nach (151) der Wirkungsgrad $\nu_0 = 0{,}284$, und wenn man die Verdampfungswärmen $l_h = \lambda_h / J$ in kalorischem Maße und die technischen Einheiten m und kg einführt, wird nach der Tabelle auf S. 68

$$p_1 = 0{,}04 \text{ atm.}, \; l_1 = 585{,}6, \; u_1 = 33{,}270,$$
$$p_2 = 4{,}7 \quad \text{„} \quad l_2 = 500{,}8, \; u_2 = 0{,}384.$$

Man erhält zunächst für die Bruchteile von M, die in den verschiedenen Zuständen dampfförmig sind, die Zahlen

$$x_a = 0, \; x_b = 1, \; x_c = 0{,}785, \; x_d = 0{,}172_5,$$

und hieraus ergeben sich für die spezifischen Volumina die Werte

$$v_a = 0{,}001, \; v_b = 0{,}385, \; v_c = 26{,}100, \; v_d = 5{,}750;$$

die adiabatische Expansion (bc) hat hier also eine außerordentliche Größe, und nach der isothermischen Kompression ist das Volumen (v_d) immer noch das 15-fache desjenigen (v_b) nach der isothermischen Dilatation.

Die pro Masseneinheit aufgenommenen Beträge α_{hk} und ω_{hk} an Arbeit und Wärme wollen wir gleichfalls in technischen Einheiten (kgm) ausdrücken und haben demgemäß 1 atm.$_t = 10332$, das Wärmeäquivalent $J_t = 427$ zu setzen. Es ergibt sich aus (155) in runden Zahlen

$$\begin{aligned}
\alpha_{ab} &= - \quad 19.10^3, & \omega_{ab} &= +214.10^3,\\
\alpha_{bc} &= - \quad 61.10^3, & \omega_{bc} &= 0,\\
\alpha_{cd} &= + \quad 8{,}5.10^3, & \omega_{cd} &= -153.10^3,\\
\alpha_{da} &= +10{,}5.10^3, & \omega_{da} &= 0.
\end{aligned}$$

Für den ganzen Umsatz pro kg erhält man hiernach

$$-(\alpha) = (\omega) = 61.10^3 \text{ kgm}.$$

Da eine Pferdestärke eine Leistung von 75 kgm pro Sekunde darstellt, so würde, wenn der Kreisprozeß in einer Sekunde absolviert wird, die Leistung von 815 Pferdestärken resultieren. Diese Leistung würde eine Expansion des Dampfes von 1 kg Wasser auf 26 m³ verlangen. Der gleiche Effekt würde resultieren, wenn stets nur $1/n$ kg Wasser arbeitete, die Expansion demgemäß nur den $n$ten Teil der obigen betrüge, und die Maschine in der Sekunde n Umläufe ausführte.

Ist a die Anzahl der Umläufe in der Stunde, M wie früher die arbeitende Masse, so ist $aM \cdot 61.10^3$ die Leistung pro Stunde, $aM = \mathfrak{M}$ die pro Stunde durch die Maschine gehende Dampfmenge. Damit die Leistung gerade eine Pferdekraft sei, muß gelten

$$\mathfrak{M}\, 61.10^3 = 75 \cdot 3600,$$

woraus sich $\mathfrak{M} = 4{,}4$ ergibt. Eine Maschine, die den obigen Kreisprozeß ausführt, konsumiert also pro Stunde und Pferdekraft 4,4 kg Dampf.

In kg-Kalorien drücken sich die Aufwendungen an Wärme pro kg folgendermaßen aus

$$\omega_{ab} = +501, \quad \omega_{cd} = -359. \text{ —}$$

Wegen gewisser Folgerungen möge noch ein zweites Beispiel Platz finden. Es sei $\vartheta_1 = 373$, $\vartheta_2 = 423$, also $\nu_0 = 0{,}118$ und demgemäß

$$\begin{aligned} p_1 &= 1 \text{ atm.}, & l_1 &= 536{,}5, & u_1 &= 1{,}650, \\ p_2 &= 4{,}7 \;\;\text{„} & l_2 &= 500{,}8, & u_2 &= 0{,}384. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$x_a = 0, \; x_b = 1, \; x_c = 0{,}910, \; x_d = 0{,}0878;$$
$$v_a = 0{,}001, \; v_b = 0{,}385, \; v_c = 1{,}500, \; v_d = 0{,}146.$$

Auch hier ist die adiabatische Expansion noch gewaltig, aber $v_d < v_b$.

Ferner ergibt sich in kgm

$$\begin{aligned} \alpha_{ab} &= -19.10^3, & \omega_{ab} &= +214.10^3, \\ \alpha_{bc} &= -24.10^3, & \omega_{bc} &= 0, \\ \alpha_{cd} &= +14.10^3, & \omega_{cd} &= -188.10^3, \\ \alpha_{da} &= +\;\;3.10^3, & \omega_{da} &= 0; \end{aligned}$$
$$-(\alpha) = (\omega) = 26.10^3.$$

Daraus würde der Dampfverbrauch pro Stunde und Pferdekraft sich zu 10,4 kg — also viel größer wie vorher — ergeben.

In Kalorien werden die Wärmeaufwendungen

$$\omega_{ab} = +501, \quad \omega_{cd} = -441.$$

§ 34. Die Dampfarbeitsmaschinen.

Daß es praktisch unmöglich ist, einen vollständigen Carnotschen Kreisprozeß in einem und demselben Raume auszuführen und warum, ist Bd. I, § 74 bei Gelegenheit der Behandlung der Heißluftmaschinen auseinandergesetzt worden. An sich wäre das Schema von S. 160 in Bd. I anwendbar, — wobei die dem Dampf beigemengte Flüssigkeit in Tröpfchen suspendiert zu denken wäre, — und auch das einfachere Schema von S. 174 ist brauchbar, wenn nur in den Teilen *B* und *D* tropfbare Flüssigkeit vorhanden ist, da ja bei gesättigten Dämpfen mit dem Druck auch die Temperatur konstant bleibt.

Indessen verfährt man in Wirklichkeit insbesondere dadurch anders, als an letzterer Stelle geschildert, daß man an Stelle der Adiabate (*da*) in Fig. 17 ein Stück der linken Grenzkurve des Verdampfungsgebietes setzt, somit auf dem Zweig (*cd*) nicht teilweise, sondern vollständige Kondensation bewirkt. Da hierdurch der Kreisprozeß aufhört, ein Carnotscher zu sein, und da nach Bd. I, § 76 alle anderen Kreisprozesse einen kleineren Wirkungsgrad geben als jener, so ist mit dieser Veränderung eine Einbuße an Wirkung verknüpft.

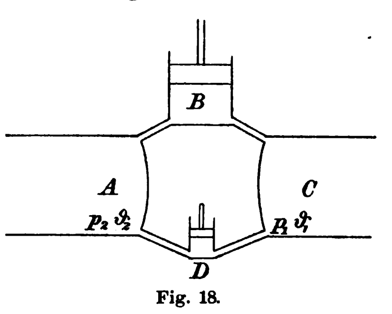


Fig. 18.

Die bei einfachen Dampfmaschinen benutzte Anordnung ist in Fig. 18 schematisch dargestellt. Von dem Dampfkessel *A*, wo mit der Temperatur ϑ_2 der Druck p_2 stattfindet, und durch Wärmezufuhr stetig Wasser verdampft, gelangt der Dampf in den Arbeitscylinder *B* und drängt den Stempel bis zu einer gewissen Position zurück. Hier wird die Verbindung *AB* geschlossen und dem Dampf adiabatische Expansion bis auf einen Druck p_0 gestattet. Danach wird die Verbindung *BC* zum Kondensator *C* geöffnet, einem dem Kessel entsprechenden geräumigen Reservoir, in dem mit der Temperatur ϑ_1 der Druck p_1 herrscht.

p_0 wird größer als p_1 gewählt, im Grenzfall gleich p_1. Der zurückgehende Stempel drängt den Dampf in den Kondensator, wo er sich durch Wärmeabgabe an die (etwa durch fließendes Wasser kühl gehaltenen) Wandungen verflüssigt. Das kondensierte Wasser wird durch die Kesselpumpe D in den Kessel zurückgeschafft. Hat es dort die Anfangstemperatur angenommen, so ist der Kreisprozeß geschlossen. Wir wollen denselben mit der Rechnung verfolgen.

Der erste Zweig (ab) umfaßt die isothermische Dampfentwicklung mit begleitender Dilatation bei konstantem Druck; dabei wollen wir berücksichtigen, daß mit dem Dampf Wassertröpfchen in den Cylinder gerissen werden, so daß für das Volumen V die allgemeine Formel $Mv' + mu$ zu setzen ist.

Demgemäß haben wir

$$A_{ab} = -p_2 (Mv' + m_2 u_2), \quad \Omega_{ab} = m_2 \lambda_2, \tag{156}$$

wobei m_2 die eintretende Dampfmenge ist, die übrigen Symbole aber die frühere Bedeutung besitzen.

Der zweite Zweig (bc) umfaßt die adiabatische Expansion. Hier ist nach (153[1])

$$\begin{gathered} A_{bc} = m_0 (\lambda_0 - p_0 u_0) - m_2 (\lambda_2 - p_2 u_2) - \gamma' M (\vartheta_2 - \vartheta_0), \\ \Omega_{bc} = 0; \end{gathered} \tag{157}$$

dabei bezeichnet ϑ_0 die dem Enddruck p_0 zugehörige Temperatur, m_0 die am Schluß der Expansion noch dampfförmige Masse.

Ist $p_0 > p_1$, d. h. der Enddruck höher als der Kondensatordruck, so folgt nun ein irreversibler Prozeß; der Dampf dehnt sich gegen Unterdruck aus und kondensiert sich hierbei teilweise. Bezeichnet m_1 die am Schluß noch unkondensierte Dampfmenge, so gilt nach (62) in hier genügender Annäherung

$$m_1 = m_0 \lambda_0 / \lambda_1 . \tag{158}$$

Für das Hinüberschieben des Dampfes und für die Kondensation, was dem Zweig (cd) entspricht, sind dann folgende Aufwendungen zu machen

$$A_{cd} = + p_1 (Mv' + m_0 u_0), \quad \Omega_{cd} = - m_1 \lambda_1 ; \tag{159}$$

als Faktor von p tritt das Volumen auf, das sich im Moment der Öffnung nach dem Kondensator im Cylinder befand, als Faktor von m_1 die der Temperatur ϑ_1 entsprechende Verdampfungswärme.

Im vorstehenden ist angenommen, daß der gesamte Dampf aus dem Cylinder in den Kondensator übergeschoben wird. Geschieht dies nicht, sondern wird der Cylinder bereits wieder mit dem Kessel verbunden, wenn noch ein kleiner Dampfrest in ihm vorhanden ist, so spielt sich hier ein zweiter irreversibler Vorgang ab; der höher gespannte Dampf des Kessels dilatiert sich gegen den Unterdruck im Cylinder. Um die Betrachtung nicht noch mehr zu komplizieren, soll hierauf nicht näher eingegangen werden, obgleich man in der Praxis aus Gründen nicht thermodynamischer Natur — zum Zwecke der Vermeidung von Stößen bei der plötzlichen Umkehrung der Bewegungsrichtung — häufig die vorzeitige Verbindung des Cylinders mit dem Kessel, wie auch mit dem Kondensator anwendet. Die Hilfsmittel für die Berücksichtigung des betreffenden Vorganges sind im vorstehenden vollständig entwickelt.

Es erübrigt schließlich die Zurückführung der flüssigen Masse M in den Kessel und ihre Erwärmung auf die Ausgangstemperatur ϑ_2, was den Inhalt des letzten Zweiges (da) des Kreisprozesses ausmacht. Dabei ist zu bedenken, daß die Kesselpumpe das Volumen Mv' bei dem Druck p_1 ansaugt, bei dem Druck p_2 ausstößt; demgemäß wird

$$(160) \qquad A_{da} = Mv'(p_2 - p_1), \quad \Omega_{da} = M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die ganze vom Kessel aufgenommene Wärmemenge Ω_2 ist gegeben durch

$$(161) \qquad \Omega_2 = m_2\lambda_2 + M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

die ganze gewonnene Arbeit $-(A)$ durch

$$(162) \qquad -(A) = m_2\lambda_2 - m_0(\lambda_0 - (p_0 - p_1)u_0) + M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_0).$$

Nach der Gleichung der Adiabaten ist aber

$$(163) \qquad M\gamma' \ln(\vartheta_2) + \frac{\lambda_2 m_2}{\vartheta_2} = M\gamma' \ln(\vartheta_0) + \frac{\lambda_0 m_0}{\vartheta_0};$$

eliminiert man hierdurch m_0, so resultiert schließlich

$$
(164)\quad \begin{aligned}
-(A) &= m_2\lambda_2 \frac{\vartheta_2-\vartheta_0}{\vartheta_2} + M\gamma'[(\vartheta_2-\vartheta_0)-\vartheta_0 \ln(\vartheta_2/\vartheta_0)] \\
&+ (p_0-p_1)\frac{u_0\,\vartheta_0}{\lambda_0\,\vartheta_2}[\lambda_2 m_2 + M\gamma'\vartheta_2 \ln(\vartheta_2/\vartheta_0)].
\end{aligned}
$$

Die hier rechts stehenden Glieder sind der Beobachtung an im Gang befindlichen Dampfmaschinen zugänglich; ebenso kann man (A) nach dem Bd. I, S. 161 Gesagten mit Hilfe des Indikators messen. Drückt man λ und γ' in kalorischen Einheiten aus, setzt also $\lambda = Jl$, $\gamma' = Jc'$, wo J das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet, so erhält der rechts stehende Ausdruck J als Faktor, und man erkennt, worauf bereits Bd. 1 S. 94 hingewiesen ist, daß sich in der Tat J bei dem Prozeß der Verwandlung von Wärme in Arbeit bestimmen läßt. Auf die Einzelheiten einer solchen Bestimmung kann hier nicht eingegangen werden.

Die Maschine arbeitet mit voller Expansion, wenn im Moment der Verbindung des Cylinders mit dem Kondensator der Druck beiderseits gleich, somit also $p_0 = p_1$, $\vartheta_0 = \vartheta_1$ ist. Hier verschwindet in dem Ausdruck (164) für $-(A)$ das letzte Glied, die ersten werden vergrößert — zwei Wirkungen von entgegengesetztem Sinne, deren Resultat nach einer numerischen Rechnung sich im allgemeinen als eine Vergrößerung von $-(A)$ ergibt.

Bei voller Expansion nimmt, wenn man wieder $m/M = x$ setzt, der Ausdruck für den Wirkungsgrad die Form an

$$
(165)\quad \begin{aligned}
\nu &= \frac{x_2\lambda_2(\vartheta_2-\vartheta_1)+\gamma'\vartheta_2[(\vartheta_2-\vartheta_1)-\vartheta_1\ln(\vartheta_2/\vartheta_1)]}{\vartheta_2[x_2\lambda_2+\gamma'(\vartheta_2-\vartheta_1)]} \\
&= \frac{\vartheta_2-\vartheta_1}{\vartheta_2} + \frac{\gamma'\vartheta_1}{\vartheta_2}\cdot\frac{(\vartheta_2-\vartheta_1)+\vartheta_2\ln(\vartheta_1/\vartheta_2)}{x_2\lambda_2+\gamma'(\vartheta_2-\vartheta_1)}.
\end{aligned}
$$

Entwickelt man $\ln(\vartheta_1/\vartheta_2) = \ln(1+(\vartheta_1-\vartheta_2)/\vartheta_2)$ und ignoriert die dritte Potenz von $(\vartheta_2-\vartheta_1)/\vartheta_2$, so ergibt sich

$$
(166)\quad \nu = \frac{\vartheta_2-\vartheta_1}{\vartheta_2} - \frac{\vartheta_1\gamma'(\vartheta_2-\vartheta_1)^2}{2\vartheta_2^2[x_2\lambda_2+\gamma'(\vartheta_2-\vartheta_1)]},
$$

und bei der meist gestatteten Vernachlässigung des zweiten Gliedes der Klammer im Nenner einfacher

$$
(167)\quad \nu = \frac{\vartheta_2-\vartheta_1}{\vartheta_2}\left(1-\frac{\gamma'\vartheta_1(\vartheta_2-\vartheta_1)}{2x_2\lambda_2\vartheta_2}\right).
$$

Der Faktor vor der Klammer stellt den Wirkungsgrad des Carnotschen Prozesses zwischen den Temperaturgrenzen ϑ_1 und ϑ_2 dar; die Verminderung, die durch die Abweichung des benutzten Prozesses vom Carnotschen bewirkt wird und die, wie man sieht, auf der nötigen Erwärmung des aus dem Kondensator in den Kessel gelangenden Wassers beruht, ist meistens nur gering. Unsere Dampfmaschinen kommen also in dieser Hinsicht dem Ideal ziemlich nahe.

Auch der jetzt erhaltene Wert von ν wird in seiner Größe in erster Linie durch das Verhältnis $(\vartheta_2 - \vartheta_1)/\vartheta_2$ bedingt; es wird also immer das Streben sein, diesem einen möglichst großen Wert zu geben. Der Steigerung von ϑ_2 wird dadurch eine ziemlich nahe Grenze gesetzt, daß, wie die Tafel S. 68 zeigt, p_2 mit ϑ_2 sehr schnell wächst, und daß große Räume gegen hohe Drucke widerstandsfähig zu begrenzen sehr schwierig ist. Die Herabdrückung von ϑ_1 wird hingegen dadurch erschwert, daß niedrige Siede- oder Kondensationspunkte sehr geringe Drucke, also eine hohe Evakuierung des Kondensators verlangen. Im allgemeinen wendet man bei feststehenden Maschinen mäßige Kesseldrucke p_2 und möglichst kleine Kondensatordrucke an, während man bei beweglichen und deshalb kleineren Maschinen (Lokomobilen und Lokomotiven) im Interesse der Verringerung des Gesamtgewichts auf einen besonderen Kondensator überhaupt verzichtet und den Dampf direkt in die Atmosphäre entläßt, die hierfür als ein Kondensator mit den Daten $p_1 = 1$ Atm., $\vartheta_1 = 373$ betrachtet werden kann. Das durch diesen großen Wert von ϑ_1 ungünstig beeinflußte ν sucht man durch eine Steigerung von p_2 und ϑ_2 zu heben. Bei diesen letzteren Maschinen ist dann in dem Ausdruck (160^2) für Ω_{da} statt ϑ_1 die Temperatur einzusetzen, mit der das (etwa durch den austretenden Dampf bis auf $\vartheta = 373$ vorgewärmte) Speisewasser in den Kessel tritt.

§ 35. Zahlenbeispiele für Dampfarbeitsmaschinen.

Um einige Zahlenbeispiele zu geben, stellen wir zunächst die maßgebenden Formeln für den Fall vollständiger Expansion noch einmal zusammen, und zwar, wie in § 33, bezogen auf die Masseneinheit arbeitender Substanz.

Das aus dem Kessel in den Cylinder eintretende Gemisch enthält den Bruchteil x_2 Dampf, der als gegeben zu betrachten ist; x_1 folgt daraus nach der Gleichung (142) der Adiabate zu

$$x_1 = \frac{\vartheta_1}{\lambda_1}\left(\frac{x_2 \lambda_2}{\vartheta_2} + \gamma' \ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)\right). \tag{168}$$

V ist der von dem Gemisch im Cylinder eingenommene Raum, $v = V/M$ dessen spezifisches Volumen, und wir haben

$$v_a = 0\,,\quad v_b = v' + x_2 u_2\,,\quad v_c = v' + x_1 u_1\,,\quad v_d = 0\,; \tag{169}$$

dabei ist $v_a = v_d = 0$ nur als Ausdruck des Verschwindens von V_a und V_d aufzufassen.

Ferner ergibt sich für die Aufwendungen an Wärme und Arbeit pro Masseneinheit nach (156) bis (160) wegen $p_0 = p_1$, $\vartheta_0 = \vartheta_1$, $\lambda_0 = \lambda_1$, $u_0 = u_1$

$$\left\{\begin{array}{l} \alpha_{ab} = -p_2(v' + x_2 u_2)\,,\quad \omega_{ab} = x_2 \lambda_2 \\ \alpha_{bc} = x_1(\lambda_1 - p_1 u_1) - x_2(\lambda_2 - p_2 u_2) - \gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1)\,,\quad \omega_{bc} = 0\,, \\ \alpha_{cd} = p_1(v' + x_1 u_1)\,,\quad \omega_{cd} = -x_1 \lambda_1\,, \\ \alpha_{da} = v'(p_2 - p_1)\,,\quad \omega_{da} = \gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1)\,. \end{array}\right. \tag{170}$$

Die Wärmeaufnahme ω_2 aus dem höher temperierten, die Wärmeabgabe ω_1 an das tiefer temperierte Bad sind gegeben durch

$$\omega_2 = \omega_{ab} + \omega_{da}\,,\quad \omega_1 = -\omega_{cd}\,. \tag{171}$$

Wir nehmen zunächst das erste Beispiel aus § 33 vor und setzen, indem wir wieder die Verdampfungswärmen in kalorischem Maß und die spezifischen Volumina in technischen Einheiten ausdrücken:

$$\begin{array}{llll} \vartheta_1 = 303\,, & p_1 = 0{,}04 \text{ atm.}, & l_1 = 585{,}6\,, & u_1 = 33{,}27\,, \\ \vartheta_2 = 423\,, & p_2 = 4{,}7 \quad ,, & l_2 = 500{,}8\,, & u_2 = 0{,}384\,. \end{array}$$

Ferner nehmen wir an, daß 90 % der aus dem Kessel in den Cylinder strömenden Masse dampfförmig, also $x_2 = 0{,}90$ wäre. Dann liefert (168) $x_1 = 0{,}724$, und man erhält

$$v_b = 0{,}347\,,\quad v_c = 24{,}10\,.$$

Weiter ergibt sich für die der Masseneinheit arbeitender Substanz zugeführte Wärme und Arbeit in kgm (abgerundet)

$$\begin{aligned} \alpha_{ab} &= -17.10^3, & \omega_{ab} &= +193.10^3, \\ \alpha_{bc} &= -56.10^3, & \omega_{bc} &= 0, \\ \alpha_{cd} &= +10.10^3, & \omega_{cd} &= -181.10^3, \\ \alpha_{da} &= 0, & \omega_{da} &= +51.10^3, \end{aligned}$$

und

$$\omega_1 = 181.10^3, \quad \omega_2 = 244.10^3.$$

Der ganze Umsatz beträgt hiernach

$$-(\alpha) = (\omega) = 63.10^3,$$

und der Wirkungsgrad ist

$$\nu = \frac{(\omega)}{\omega_2} = 0,254$$

gegen 0,284 bei dem S. 107 behandelten analogen Carnotschen Prozeß. Die Abweichung von letzterem gibt also keinen allzugroßen Verlust. —

Wir nehmen nunmehr das zweite Beispiel aus § 33 und setzen

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= 373, \; p_1 = 1 \text{ atm.}, \; l_1 = 536,5, \; u_1 = 1,650, \\ \vartheta_2 &= 423, \; p_2 = 4,7 \;\;\text{„} \;\; l_2 = 500,8, \; u_2 = 0,384. \end{aligned}$$

Ferner wählen wir, wie oben, $x_2 = 0,90$, woraus nach (168) folgt $x_1 = 0,829$. Daraus ergibt sich

$$v_b = 0,347, \; v_c = 1,370$$

und weiter

$$\begin{aligned} \alpha_{ab} &= -17.10^3, & \omega_{ab} &= +193.10^3, \\ \alpha_{bc} &= -21.10^3, & \omega_{bc} &= 0, \\ \alpha_{cd} &= +14.10^3, & \omega_{cd} &= -190.10^3, \\ \alpha_{da} &= 0, & \omega_{da} &= +21.10^3, \end{aligned}$$

somit

$$\omega_1 = 190.10^3, \quad \omega_2 = 214.10^3,$$

$$-(\alpha) = (\omega) = 24.10^3$$

und

$$\nu = \frac{(\omega)}{\omega_2} = 0,112$$

gegen 0,118 für den entsprechenden Carnotschen Prozeß.

Es ist bemerkenswert, wie hier fast die ganze zur Verdampfung der arbeitenden Masse aufgewandte Wärme ω_{ab}

im Kondensator von derselben wieder abgegeben wird, und die in Arbeit umgesetzte Wärme sich nur wenig von der unterscheidet, die nötig ist, um das aus dem Kondensator in den Kessel tretende Wasser auf die Temperatnr des letzteren zu bringen.

§ 36. Einige die Leistung einer Dampfarbeitsmaschine beeinträchtigende Umstände.

Die vorstehenden Überlegungen sind natürlich weit davon entfernt, die in Wirklichkeit maßgebenden Umstände zu erschöpfen und ein zutreffendes Urteil über die faktische Leistung einer Dampfmaschine zu geben. Selbst wenn man von den enormen Wärmeverlusten in der Heizungsanlage (die bis zu 80% des von dem Brennmaterial faktisch gelieferten Wärmequantums ansteigen) und von den Arbeitsverlusten durch Reibung in der Maschine selbst absieht, sich also nur auf den Vorgang im Arbeitscylinder und den aus ihm folgenden Arbeitsgewinn (der als aus der Indikatorkurve zu schließen indiziert genannt wird) beschränkt, kommen noch wesentliche Einwirkungen in Betracht. Zwei von ihnen seien hier ohne theoretische Verfolgung in Kürze geschildert.

Die Verbindung des Cylinders mit Kessel und Kondensator geschieht durch Röhren, in denen der Dampf sich nicht reibungslos bewegt. Infolge hiervon ist der Druck p_2', unter welchem der Dampf aus dem Kessel schließlich den Cylinder erreicht und gegen den Stempel drückt, kleiner, als der Druck p_2 im Kessel; ebenso ist der Druck p_1', gegen welchen der Stempel beim Hinausdrängen des Dampfes nach dem Kondensator sich verschiebt, größer, als der Druck p_0 im Kondensator. Diese Differenzen werden namentlich bei schnell laufenden Maschinen wesentlich ins Gewicht fallen. Wie hierdurch die gewonnene Arbeit vermindert wird, zeigt ein Blick auf die schematische Darstellung des Carnotschen Kreisprozesses in Fig. 17, in der durch den geschilderten Einfluß an Stelle der oberen Horizontalen eine tiefer, an Stelle der unteren eine höher verlaufende Kurve tritt.

Die Cylinderwandungen sind im obigen als für Wärme undurchlässig behandelt. Dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, sie bestehen umgekehrt in der Regel aus einem sehr

gut leitenden Medium, wenn sie auch nach außen durch eine geeignete Umhüllung, etwa durch einen selbst von Dampf durchströmten Hohlraum gegen Wärmeaustausch mit dem Außenraum geschützt sind. Jedenfalls folgt ihre Temperatur in geringerem Umfange den Schwankungen der Temperatur des im Cylinder arbeitenden Dampfes nach. Demgemäß findet der eintretende Dampf kühlere Wandungen vor, die durch seine Berührung erwärmt werden. Fällt bei der adiabatischen Expansion die Temperatur des Dampfes, so kommt umgekehrt eine Periode, wo die Wände wärmer sind, als der Dampf, und demgemäß Wärme an ihn abgeben, und diese Wirkung wird während der ganzen Periode des Ausstoßens des Dampfes andauern. Man erkennt leicht, daß dieser Wärmeaustausch in ähnlichem Sinne die Arbeitsleistung beeinträchtigt, wie die Reibung in den Dampfkanälen.

Der Wärmeaustausch wird um so geringer sein, je kleiner die Temperaturgrenzen sind, innerhalb deren der Dampf arbeitet. Da man aber nicht daran denken kann, diese nach S. 167 für den Wirkungsgrad in allererster Linie maßgebende Größe zu reduzieren, so hat man den Ausweg ergriffen, die Arbeit des Dampfes sukzessive in verschiedenen Cylindern vorzunehmen, in der Weise, daß in einem jeden nur ein kleiner Temperatur- und Druckabfall stattfindet, und der Dampf von einem zum andern geht. Es hat keine Schwierigkeit, nach den oben gemachten Angaben diesen Prozeß ins einzelne zu verfolgen.

Dasselbe gilt von dem nahe verwandten Prinzip, mehrere Dampfarbeitsmaschinen, die verschieden hoch siedende Flüssigkeiten benutzen, derartig zu koppeln, daß der aus dem Arbeitscylinder der ersten austretende Dampf der am höchsten siedenden Flüssigkeit seine Wärme nicht in einem Kondensator nutzlos abgibt, sondern damit die niedriger siedende Flüssigkeit in dem Kessel der zweiten Maschine verdampft, die ihrerseits mit ihrem Abdampfe eine dritte Maschine betreibt usf.[1])

Endlich sei noch ein Versuch erwähnt, die obere Temperatur des Kreisprozesses zu steigern, ohne den ent-

[1]) Behrend, Die Abwärmedampfmaschine, Halle 1902; Schreber, Die Theorie der Mehrstoffdampfmaschinen, Leipzig 1903.

sprechenden Druck bis auf eine den Kessel gefährdende Höhe zu bringen. Man führt den Dampf durch ein Röhrensystem, das nochmals der direkten Wirkung der Feuerung ausgesetzt ist, und überhitzt ihn hier (im wesentlichen) ohne Drucksteigerung. Damit wird dann in unserer schematischen Darstellung in der Vp-Ebene der Kreisprozeß, der bei Anwesenheit von Wassertröpfchen im Dampfe nicht einmal die rechte Grenzkurve erreichte, bis in das Gebiet (d) des trockenen Dampfes hinaus erweitert, wie Fig. 19 angibt. In dem Gebiet (d) fallen die Isothermen nicht mit den Isopiesten zusammen, die horizontale Isopieste führt nach rechts zu höheren Temperaturen, im Endpunkt b herrscht eine Temperatur $\vartheta_b > \vartheta_a$. Die Adiabate bc besteht aus zwei Zweigen, die sich in den rechten Grenzkurven zusammenschließen. Wenn der Zweig (bc), wie meist, sehr lang gestreckt ist, so ist die Vergrößerung der vom Kreisprozeß umlaufenen Fläche nicht unerheblich. Der hierzu nötige Wärmeaufwand ist ersichtlich gleich

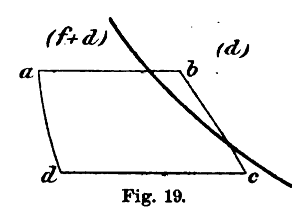


Fig. 19.

$$M[(1-x_2)\lambda_2 + \int_{(ab)} \gamma_p'' d\vartheta].$$

Gegen die Verwendung überhitzten Dampfes sind indessen Einwände erhoben, die auf in der Praxis hervorgetretenen Übelständen beruhen. Wir gehen auf dieselben hier nicht ein.

§ 37. Die Dampfkältemaschinen.

Auch bei den Maschinen, die inverse Kreisprozesse im Verdampfungsgebiet benutzen, den Kaltdampf- oder Dampfkältemaschinen, wird ein vom Carnotschen abweichender Verlauf des Prozesses bevorzugt. Ein wichtiges Schema stellt die Umkehrung des nach § 34 bei der Dampfmaschine befolgten dar; wir können demgemäß die Besprechung ohne weiteres an die oben herangezogene Fig. 18 anknüpfen. Die Drucke und Temperaturen in den Teilen A und C seien wieder p_2, ϑ_2 und p_1, ϑ_1, aber es werde jetzt C durch Umbung mit einem (wenig) wärmeren Bad Wärme zugeführt,

A durch ein Kühlwasser Wärme entzogen; es ist also jetzt C der Verdampfer, A der Kondensator.

Der Verlauf ist dann der folgende. Die Verbindung CB ist geöffnet, der Stempel im Cylinder B hat anfangs seine tiefste Stellung und wird nun bis in seine höchste Stellung gehoben, während in C gebildeter Dampf von der Temperatur ϑ_1 in den Cylinder strömt. Darauf wird die Verbindung CB aufgehoben und der Dampf in B adiabatisch komprimiert; bei einem Druck p_0 wird die Verbindung BA hergestellt, so daß ein Druckausgleich mit dem Kondensator A eintritt. Hierauf wird der Dampf dem Druck p_2 entgegen nach A geschoben und dort durch Wärmeentziehung bei der Temperatur ϑ_2 verflüssigt. Ein dem so erzeugten gleiches Flüssigkeitsquantum wird mit Hilfe der Pumpe D nach dem Verdampfer C zurückgeführt und dort auf ϑ_1 abgekühlt, wodurch der Kreisprozeß geschlossen ist.

Zerlegen wir den inversen Vorgang ähnlich, wie den direkten, in Zweige und beschränken uns der Einfachheit halber auf den Fall vollständiger Kompression, bei der $p_0 = p_2$ ist, so ergeben sich die folgenden Ausdrücke für den Arbeits- und Wärmeaufwand.

$$(172)\quad \left\{\begin{array}{l} A_{dc} = -p_1(Mv' + m_1 u_1), \quad \Omega_{dc} = +m_1\lambda_1, \\ A_{cb} = \gamma' M(\vartheta_2 - \vartheta_1) - m_1(\lambda_1 - p_1 u_1) + m_2(\lambda_2 - p_2 u_2), \\ \qquad\qquad \Omega_{cb} = 0, \\ A_{ba} = p_2(Mv' + m_2 u_2), \quad \Omega_{ba} = -m_2\lambda_2, \\ A_{ad} = -Mv'(p_2 - p_1), \quad \Omega_{ad} = -M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1). \end{array}\right.$$

Hieraus folgt für den gesamten Arbeitsaufwand

$$(173)\qquad (A) = m_2\lambda_2 - m_1\lambda_1 + \gamma' M(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

oder bei Heranziehung der Adiabatengleichung zur Bestimmung von $m_2\lambda_2$

$$(174)\quad (A) = m_1\lambda_1 \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1} + \gamma' M\left(\vartheta_2 - \vartheta_1 - \vartheta_2 \ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)\right),$$

während die Wärmeaufnahme aus dem tiefer temperierten Reservoir

$$(175)\qquad \Omega_1 = \Omega_{dc} + \Omega_{ad} = m_1\lambda_1 - M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

die Wärmeabgabe an das höhere Reservoir

$$(176) \qquad \Omega_2 = -\Omega_{ba} = -m_2\lambda_2$$

beträgt.

Das Verhältnis μ der bezweckten Wärmeentziehung zu dem dazu nötigen Arbeitsaufwand ist hiernach

$$(177) \quad \mu = \frac{\Omega_1}{(A)} = \frac{\vartheta_1[m_1\lambda_1 - M\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1)]}{m_1\lambda_1(\vartheta_2 - \vartheta_1) + M\gamma'\vartheta_1[\vartheta_2 - \vartheta_1 - \vartheta_2\ln(\vartheta_2/\vartheta_1)]}.$$

§ 38. Ein Zahlenbeispiel.

Die Aufgaben, welche die Dampfkältemaschinen in der Praxis zu lösen haben, sind Abkühlungen unter 0° Celsius, etwa zum Zweck der Eisbereitung. Selbstverständlich müssen die arbeitenden Substanzen bis zu den erstrebten niedrigen Temperaturen flüssig bleiben; man benutzt in erster Linie Ammoniak und Kohlensäure.

Wir wollen für den ersteren Körper ein Beispiel geben. Dazu stellen wir in der früheren Weise die zu benutzenden Formeln zusammen.

Der Dampfgehalt x_1 des in den Cylinder eintretenden Gemisches sei gegeben; daraus folgt als nach der adiabatischen Kompression gültig

$$(178) \qquad x_2 = \frac{\vartheta_2}{\lambda_2}\left(\frac{x_1\lambda_1}{\vartheta_1} - \gamma'\ln\left(\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}\right)\right).$$

Für die spezifischen Volumina gilt wie früher

$$(179) \qquad v_d = 0, \quad v_c = v' + x_1 u_1, \quad v_b = v' + x_2 u_2, \quad v_a = 0,$$

wobei das zu (169) Gesagte in Betracht zu ziehen ist, und für die Aufwendungen von Arbeit und Wärme pro Masseneinheit folgt daraus

$$(180) \quad \begin{cases} \alpha_{dc} = -p_1(v' + x_1 u_1), \quad \omega_{dc} = x_1\lambda_1, \\ \alpha_{cb} = \gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1) - x_1(\lambda_1 - p_1 u_1) + x_2(\lambda_2 - p_2 u_2), \quad \omega_{cb} = 0, \\ \alpha_{ba} = p_2(v' + x_2 u_2), \quad \omega_{ba} = -x_2\lambda_2, \\ \alpha_{ad} = -v'(p_2 - p_1), \quad \omega_{ad} = -\gamma'(\vartheta_2 - \vartheta_1); \\ \omega_2 = -\omega_{ba}, \quad \omega_1 = \omega_{dc} + \omega_{ad}, \quad \mu = \omega_1/(\alpha). \end{cases}$$

Wählen wir als Grenztemperaturen $\vartheta_1 = 263$, $\vartheta_2 = 293$, so gelten für Ammoniak die folgenden Zahlen, bei denen

wieder l die Verdampfungswärme in kalorischen Einheiten bezeichnet und u wie v in m^3 pro kg ausgedrückt sind:

$$p_1 = 2{,}83 \text{ Atm.}, \quad l_1 = 321, \quad u_1 = 0{,}428,$$
$$p_2 = 8{,}51 \text{ Atm.}, \quad l_2 = 300, \quad u_2 = 0{,}152.$$

Um die Gleichung der Adiabaten in der einfachen Form (178) anwenden zu können, muß für die spezifische Wärme γ' des flüssigen Ammoniak ein konstanter Mittelwert eingeführt werden. Zwischen -10^0 und $+20^0$ Celsius kann man $c' = \gamma'/J$ etwa $= 1{,}05$ setzen, was allerdings nur für Abschätzungen zulässig ist. Unbedenklicher ist, das spezifische Volumen v' des flüssigen Ammoniak, das neben dem des Dampfes wenig zur Geltung kommt, konstant gleich 0,0016 zu setzen.

Ammoniak verhält sich nahe der rechten Grenzkurve des Gebietes $(f+d)$ dem Wasser analog, die Adiabate fällt nach rechts steiler als die Grenzkurve, bei adiabatischer Dilatation tritt Kondensation ein. Um also bei der adiabatischen Kompression innerhalb des Gebietes des gesättigten Dampfes zu bleiben, darf aus dem Verdampfer C nicht reiner Dampf in den Cylinder eintreten. Tatsächlich geschieht dies auch kaum; wir nehmen den dampfförmigen Bruchteil des Gemisches x_1 wieder $= 0{,}90$ an, es ergibt sich dann aus (178) $x_2 = 0{,}96$. Ferner folgt aus (179)

$$v_d = 0, \quad v_c = 0{,}388, \quad v_b = 0{,}147, \quad v_a = 0;$$

die Volumina sind der großen Dichte der Dämpfe entsprechend relativ klein.

Die der Masseneinheit arbeitender Substanz zugeführten Beträge von Arbeit und Wärme sind hier in kgm

$$\alpha_{dc} = -11{,}5.10^3, \quad \omega_{dc} = +123{,}5.10^3,$$
$$\alpha_{cb} = +11{,}5.10^3, \quad \omega_{cb} = 0,$$
$$\alpha_{ba} = +13{,}0.10^3, \quad \omega_{ba} = -123{,}0.10^3,$$
$$\alpha_{ad} = -0{,}1.10^3, \quad \omega_{ad} = -13{,}5.10^3;$$

woraus sich für den ganzen Umsatz und für den Wirkungskoeffizienten μ findet

$$(\alpha) = -(\omega) = 13.10^3, \quad \mu = 8{,}55.$$

Im kalorischen Maß ist

$$\omega_1 = 257, \quad \omega_2 = 289;$$

würde durch den Verdampfer die Wärme ω_1 einem Quantum auf 0° Celsius gekühlten Wassers entnommen, so würde bei einer Umlaufung des Kreisprozesses pro 1 kg Ammoniak 3,2 kg Eis gewonnen werden. Hieraus folgt pro Stunde und Pferdekraft ein Ertrag von rund 66 kg, der den durch eine Gaskältemaschine nach S. 178 Bd. I folgenden von ca. 9 kg enorm übertrifft.

§ 39. Einige ergänzende Bemerkungen.

Bezüglich der für die Dampfkältemaschinen in Betracht kommenden technischen Einzelfragen müssen wir uns wiederum auf kurze Andeutungen beschränken. Einige Punkte, wie die Wirkung der Reibung in den Verbindungskanälen und der Wärmeaustausch mit den Cylinderwandungen, sind bereits in § 36 so erörtert, daß nur auf jene Darstellungen zurückzuverweisen ist. Von neuen Fragen seien die folgenden beiden erwähnt.

Die in A kondensierte Flüssigkeit steht unter einem höheren Drucke, als in C herrscht; ihre Zurückbeförderung erfordert also keine Arbeit, sondern vollzieht sich umgekehrt mit einem Gewinn an solcher. Man sieht demgemäß vielfach von der Anbringung der Speisepumpe D ab und läßt die Flüssigkeit direkt aus A nach C zurückströmen, indem man durch ein Regulierventil die Geschwindigkeit angemessen herabdrückt. Hiermit wird wiederum ein irreversibler Zweig in den Kreisprozeß eingefügt, dessen Theorie sich nach den hierfür auf S. 54 wiederholten Grundsätzen leicht erledigen läßt, wenn man annimmt, daß das Überströmen kontinuierlich stattfindet und ein merklicher Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht stattfindet. Der Vorgang verläuft dann ganz analog dem von Joule und W. Thomson theoretisch und experimentell verfolgten Ausfluß eines Gases gegen Unterdruck; nur handelt es sich hier um eine tropfbare Flüssigkeit von großer Kompressibilität.

Die Überlegungen von Bd. 1, S. 230 ergeben für den Übergang der Masseneinheit von dem Druck p_2 zu dem Druck p_1 die Formel

$$\int_{(21)} \left(\gamma_p d\vartheta + \left(v - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) dp\right) = 0,$$

oder bei kleinen Temperatur- und Druckdifferenzen $\Delta\vartheta$ und Δp auch

$$-\gamma_p \Delta\vartheta = \left(v - \vartheta \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right) \Delta p.$$

Hierin ist, da es sich um eine irreversible Expansion handelt, Δp notwendig negativ; $\partial v / v \partial \vartheta$ hat die Bedeutung des Koeffizienten der thermischen Dilatation bei konstantem Druck, der Bd. I, § 96 mit α bezeichnet ist, die Klammer ist somit gleich $v(1 - \alpha\vartheta)$.

Bei den sehr niedrig siedenden Flüssigkeiten, die in den Dampfkältemaschinen benutzt werden, kommt der (für den Betrieb vorteilhafteste) Fall vor, daß bei den berührten Temperaturen $\alpha\vartheta > 1$ ist, also die irreversible Expansion (wie nach Bd. I, § 101 bei den Gasen) eine Abkühlung bewirkt; hier wird ein Teil der thermischen Leistung, die auf (ad) auszuführen ist, bei dem freien Überströmen selbsttätig geleistet; an Stelle des Gewinnes an Arbeit, der oben mit A_{ad} bezeichnet ist, tritt ein Kältegewinn. Auch wenn dieser Gewinn den Verlust nicht völlig kompensierte und sogar, wenn die irreversible Dilatation von einer kleinen Erwärmung begleitet wäre, würde die beschriebene Anordnung wegen der beträchtlichen Vereinfachung der Maschine praktische Vorteile bieten.

Im vorstehenden ist angenommen worden, daß die Verdampfung wie die Kondensation bei konstanten Drucken und Temperaturen vor sich ginge. Diese Voraussetzungen sind bei den Dampfarbeitsmaschinen durch die immerhin großen Dimensionen von Kessel und Kondensator, welche rasche Schwankungen verhindern, vielleicht leidlich erfüllt. Bei den Dampfkältemaschinen werden beide Teile in der Regel in Form von Schlangenröhren gebaut, die von anderen, die Heiz- und Kühlflüssigkeit führenden Röhren umgeben sind. Hier kann während des Spieles der Maschine Druck und Temperatur merklich variieren und dadurch die Gültigkeit der obigen Formeln beeinträchtigt werden.[1])

[1]) Lorenz, Zeitschr. des Ver. deutsch. Ingenieure, Bd. 38, S. 62, 98, 124, 1894.

§ 40. Die Explosionsmaschinen.

Wir wollen noch einmal auf den Standpunkt von § 32 zurückgehen, wo der ganze Prozeß der Dampfarbeitsmaschine in demselben Raum verlaufend gedacht war. Es sei anfangs bei einem Druck p_a ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit in dem Cylinder vorhanden, und es werde jetzt bei ungeändertem Volumen die Temperatur so gesteigert, daß das ganze System in Dampf von dem Druck p_b verwandelt wird; darauf werde das System adiabatisch expandiert bis zu einem Drucke p_c, der der Anfangstemperatur entspricht, und schließlich isotherm auf das Anfangsvolumen und somit auf den Anfangszustand zurückgeführt (Fig. 20).

Dieser Kreisprozeß ist kein Carnotscher — an Stelle der Adiabate (da) und Isotherme (ab) in Fig. 17 ist jetzt die Volumenkurve (ab) getreten; er bietet auch wegen des minder günstigen Wirkungsgrades nicht den Vorteil des in § 34 auseinandergesetzten, an den Carnotschen angelehnten Prozesses, aber er besitzt ein besonderes Interesse, weil er die Brücke bildet von dem Kreisprozeß der Dampfarbeitsmaschinen zu dem der Explosionsmaschinen.

Bei diesen lezteren befindet sich bei dem Anfangsdruck und -volumen, wie sie dem Punkt (a) entsprechen, in dem Cylinder ein brennbares Gemisch, etwa von Leuchtgas und Luft; eine Zündung bewirkt dessen Explosion, die so schnell verläuft, daß während derselben selbst bei laufender Maschine das Volumen in Annäherung als konstant gelten kann. Durch die Explosion steigt mit der Temperatur der Druck, es wird der Punkt (b) der Figur erreicht. Nun beginnt die adiabatische Dilatation, die der Regel nach bis auf den Druck einer Atmosphäre fortgeführt wird; der Endzustand entspricht dem Punkt (c).

Jetzt läßt sich aber nicht durch eine isotherme Kompression der Anfangszustand wieder erreichen, das Verbrennungsprodukt verhält sich einem idealen Gas analog, und eine isothermische Kompression vergrößert nur den Druck, ohne den Verbrennungsprozeß rückgängig zu machen, der irreversibel ist.

Man beseitigt demgemäß den weiter nicht mehr zu benutzenden Inhalt des Cylinders, indem man die Verbindung mit dem Außenraum herstellt und den Stempel dem kon-

stanten Atmosphärendruck entgegen bis zum Boden vorschiebt, wodurch der Punkt (d) erreicht ist. Zieht man darauf den Stempel zurück, indem man von dem brennbaren Gemisch, das Atmosphärendruck haben mag, ansaugt, so stellt sich bei abermaliger Erreichung des Punktes (a) der Anfangszustand wieder her. Die Analogie zu dem im Eingang besprochenen Prozeß einer Dampfarbeitsmaschine ist fast vollkommen.

In der Praxis hat man eine kleine Abweichung vorteilhaft gefunden. Man nimmt die Verbrennung bei einem über Atmosphärendruck erhöhten Anfangsdruck vor, so daß also der Punkt (a) in der Fig. 21 höher liegt als (c). Dem-

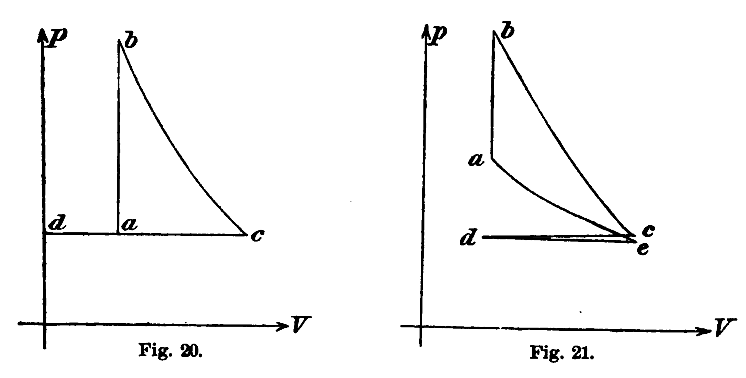


Fig. 20. Fig. 21.

entsprechend zieht man nach Ausstoßen des Verbrennungsproduktes, das man nur bis zur Erreichung des Anfangsvolumens fortsetzt, den Stempel bis in die (c) entsprechende Position (e) zurück, wodurch der ganze Cylinder mit dem brennbaren Gemisch und einem Rest der Verbrennungsprodukte gefüllt wird, und komprimiert dieses Gemisch vor der Entzündung adiabatisch bis auf das dem Punkt (a) entsprechende Volumen.

Dieser Kreisprozeß stellt sich in der Vp-Ebene durch das Kurvenfünfeck $abcdea$ dar, bei dem die Seite cd merklich mit de zusammenfällt. Eine Umlaufung verlangt einen zweimaligen Hin- und Hergang des Kolbens; man sagt, die Maschine wirke im Viertakt.

Die für die gewonnene Arbeit maßgebende umlaufene Fläche wird offenbar nur dann groß werden, wenn die

beiden Adiabaten (bc) und (ae) erheblich voneinander abweichen.

Wäre sowohl das brennbare Gemisch als das Verbrennungsprodukt ein ideales Gas, und wäre demnach für beide die Gleichung $V^{\varkappa}p =$ Konst. gültig, wobei $\varkappa = \gamma_p/\gamma_v$ ist, und die Konstante für beide Substanzen gleich dem Produkt $V_c^{\varkappa}p_c$ sein müßte, so würde ein Arbeitsgewinn, der, wie die Anschauung zeigt, ein stärkeres Fallen der Adiabate (bc) erfordert, ein größeres $\varkappa$ für das Verbrennungsprodukt, als für das Gemisch verlangen. Aber wegen der wenig weiten Grenzen, innerhalb deren die Größe $\varkappa$ bei Gasen faktisch variiert, würde hier immer nur ein sehr schmales Gebiet von den beiden Adiabaten eingeschlossen werden.

Die Verhältnisse werden günstiger, wenn das Verbrennungsprodukt ganz oder zum Teil durch einen gesättigten Dampf gebildet wird, der sich bei der adiabatischen Dilatation zum Teil kondensiert. Die Kondensation veranlaßt nämlich, wie die bloße Anschauung lehrt, für den Dampf gegenüber dem kondensationslosen Gas mit gleichem $\varkappa$ ein erheblich steileres Abfallen der Adiabate; denn die kondensierte Flüssigkeit nimmt, verglichen mit der gleichen Masse Dampf, nur verschwindenden Raum ein, und die Kondensation bei abnehmendem Druck wirkt ganz so, wie eine gleichzeitige Massenverminderung.

Eine mit Knallgas ($2H + O$) betriebene Explosionsmaschine, bei der das Verbrennungsprodukt reiner Wasserdampf wäre, würde den Typus, wo die Adiabate (ca) einem Gas, die Adiabate (bc) einem Dampf entspricht, völlig rein wiedergeben; bei der gebräuchlichen Gas-Explosionsmaschine sind dem Wasserdampf verschiedene Gase, insbesondere CO_2 und CO beigemengt.

Da die Arbeitsaufwendungen längs einer Adiabaten sowohl für ein Gas, wie für einen gesättigten Dampf früher bestimmt sind, so bietet die Berechnung des Arbeitsgewinnes keine Schwierigkeit; sie mag hier indessen unterbleiben.

VI. Abschnitt.

Einwirkung von kapillaren und elektrischen Kräften auf das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit.

§ 41. Die allgemeine Bedingung des Gleichgewichtes bei Berücksichtigung kapillarer Kräfte.

Bis hierher ist von körperlichen Kräften, die auf die betrachteten Systeme wirken könnten, vollständig abgesehen worden. In der Tat, die nächstliegenden, nämlich Fernwirkungen zwischen den Massen eines Systems, würden die Substanz durch innere Spannungen inhomogen machen und dadurch Verhältnisse schaffen, die von den hier betrachteten durchaus abweichen; die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen könnten dann nur auf die einander unmittelbar benachbarten Volumen*elemente* zweier koexistierenden Phasen angewandt werden.

Anders liegt die Sache bei solchen Kräften, die, auf eine Flüssigkeit wirkend, sich auf einen Oberflächendruck reduzieren und demgemäß deren Dichte konstant lassen. Hier gestatten die in § 2 entwickelten allgemeinen Formeln die direkte Anwendung auf das gesamte System.

Zu diesen Kräften gehören in erster Linie die Molekularkräfte, die sich in einer scheinbaren Oberflächenspannung äußern und die sogenannten Kapillarphänomene veranlassen.

Um die allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für sie zu erweitern, haben wir in Betracht zu ziehen, wie nach § 2 dieselbe aus der Formel

$$\delta E - \delta A - \delta \Omega = 0 \tag{181}$$

gewonnen wurde, indem man zunächst die Arbeiten allein durch allseitig gleichen Druck geleistet, die Wärmezufuhren umkehrbar stattfindend annahm, demgemäß $\delta A = -p\delta V$, $\delta \Omega = \vartheta \delta H$ setzte, und darauf die Beschränkung auf Änderungen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck einführte. So nahm beispielsweise die obige Formel die Gestalt an

$$\delta(E + pV - \vartheta H) = \delta Z = 0 .$$

Bei Berücksichtigung der Oberflächenspannung zwischen zwei Phasen ist dann Arbeit nicht allein zu Volumenänderungen erforderlich; auch eine Veränderung der Größe der Trennungsfläche, die bei konstantem Volumen ausführbar ist, verlangt einen Arbeitsaufwand. Ein Beispiel liefert eine Flüssigkeitsmembran, die innerhalb ihres Dampfes in einem rechteckigen Rahmen ausgespannt ist; läßt sich hier die eine Seite des Rahmens bewegen, so kann man die freie Oberfläche der Membran willkürlich vergrößern, ohne irgend ein Volumen zu verändern. Die Beobachtung gestattet die Annahme, daß die Arbeit, welche zur isothermischen Vergrößerung δO der Trennungsfläche O zwischen zwei Flüssigkeiten (von denen die eine dampfförmig sein kann) erforderlich ist, durch $S\delta O$ dargestellt wird, wobei S, die Oberflächenspannung, eine der Kombination der beiden Flüssigkeiten individuelle Funktion der Temperatur allein ist, aber von der Gestalt der Oberfläche nicht abhängt.

Was den allgemeinen Ausdruck für die von außen zugeführte Arbeit angeht, so wirken einer Verschiebung der Oberflächenteile, die unter den Molekularwirkungen und den Drucken im Gleichgewicht sind, keine Kräfte entgegen. Wohl aber sind nach dem oben Gesagten dergleichen zu überwinden, wenn es sich um Verrückungen der Randlinien der Grenzfläche handelt; denn die (indifferenten) festen Körper, an welchen dieselben liegen, werden nur durch äußere Kräfte festgehalten. Setzt man die Arbeit, die zur Verschiebung der Randlinien erforderlich ist, gleich $\Sigma K\delta k$, wobei die K die auf die verschiedenen begrenzenden Körper ausgeübten Kräfte, δk die nach ihrer Richtung genommenen Verschiebungskomponenten bezeichnen, so wird aus (181) zunächst

$$\delta E + p\delta V - \Sigma K\delta k - \vartheta \delta H = 0$$

oder

(182) $$\delta(E+pV-\vartheta H)=V\delta p-H\delta\vartheta+\Sigma K\delta k.$$

Die Beschränkung auf Variationen mit verschwindenden δp, $\delta\vartheta$, δk liefert hier die alte Bedingung

(183) $$\delta_{p\vartheta k}(E+pV-\vartheta H)=\delta_{p\vartheta k}(Z)=0;$$

nur hat das Potential hier eine erweiterte Bedeutung und ist deshalb mit (Z) bezeichnet.

Um für (Z) einen Ansatz machen zu können ist noch die Annahme nötig, daß die Molekularkräfte, welche die Oberflächenspannung bewirken, die Materie nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche inhomogen machen, so daß hiervon nur ein verschwindender Bruchteil der Masse betroffen wird. Man kann dann setzen

(184) $$(Z)=m'\zeta'+m''\zeta''+SO,$$

wobei ζ' und ζ'' Funktionen allein des inneren Zustandes von Flüssigkeit und Dampf, d. h. von p und ϑ sind, für die wir die allgemeinen Ansätze (74) und (79) benutzen können. In dem für ζ', d. h. für die Flüssigkeit gültigen, bezeichnet dabei ersichtlich p den äußeren, also hier den Dampfdruck, wenn auch infolge der Kapillarwirkung der innere Druck hiervon verschieden ist.

Nach (184) wird in der Tat $\delta_{p\vartheta m}(Z)$, das gemäß (182) $\Sigma K\delta k$, also die Arbeit der Flächenvergrößerung liefern soll, zu $S\delta O$, in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten.

§ 42. Bedingungen des mechanischen Gleichgewichtes.

Die Formel $\delta_{p\vartheta k}(Z)=0$ bestimmt das Gleichgewicht des Systems in jeder Hinsicht, somit also auch das mechanische Gleichgewicht. Um die Bedingung für letzteres zu entwickeln, hat man eben nur rein mechanisch zu variieren, d. h. ohne sonstige Veränderungen nur die Teile der flüssigen resp. der dampfförmigen Phase zu verschieben, so daß die Grenzfläche deformiert wird. Hierbei ändern sich die zwei ersten Terme von (Z) überhaupt nicht; im letzten variiert nur O, während das Volumen V' der Flüssigkeit konstant bleibt. Die Bedingung des Gleichgewichtes ist somit, falls Λ' einen zunächst unbestimmten Faktor bezeichnet,

(185) $$S\delta O+\Lambda'\delta V'=0.$$

Nun ist nach bekannten Sätzen der Geometrie

$$\delta V' = \int d O \, \delta \nu ,$$

(186)
$$\delta O = \int d O \, \delta \nu \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) ,$$

wobei die Integrale über alle Elemente der Grenzfläche erstreckt sind, $\delta \nu$ eine normale Verschiebung von dO nach außen und R_1, R_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche in dO, nach innen gerechnet, bezeichnen. Da $\delta \nu$ willkürlich ist, so resultiert aus (185)

(187)
$$S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \Lambda' = SP + \Lambda' = 0 ,$$

wobei P die mittlere Krümmung der Oberfläche an der betrachteten Stelle bezeichnet. Zum mechanischen Gleichgewicht einer keiner äußeren Kraft unterworfenen Flüssigkeit ist also erforderlich, daß dieselbe durch eine Oberfläche konstanter Krümmung gegen ihren Dampf abgegrenzt ist.

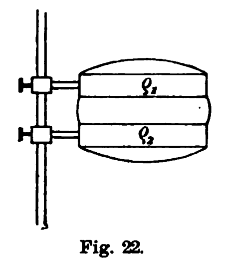


Fig. 22.

Der einfachste Fall ist der, daß sie eine Kugel bildet; aber dabei ist die Krümmung bereits durch die Masse m' festgelegt. Allgemeiner ist der andere, daß die Flüssigkeit zwischen zwei koaxiale Ringe ϱ_1, ϱ_2 gefaßt ist; hier kann man durch Nähern und Entfernen der Ringe die mittlere Krümmung bei gegebener Masse doch verändern (Fig. 22).

Wegen einer weiter unten zu machenden Anwendung wollen wir noch den Fall betrachten, daß das System aus Flüssigkeit und Dampf der Schwere unterworfen ist. Hier tritt zu dem Ausdruck für die Energie und somit auch zu dem für (Z) noch das Potential der Schwere hinzu; dasselbe wird nach der allgemeinen Definition des Potentiales in Bd. I, § 28 durch

(188)
$$\Phi = g \left(\int z' dm' + \int z'' dm'' \right)$$

gegeben, wobei die Koordinaten z' und z'' der Massenelemente dm' und dm'' von einer beliebigen Ebene nach oben positiv zu rechnen sind.

Die Variation, welche eine Verschiebung jedes Elementes dO der Grenzfläche um $\delta\nu$ nach außen bewirkt, läßt ersichtlich Φ um die Größe

$$\delta\Phi = g\int\bar{z}(\varrho' - \varrho'')\,\delta\nu\,dO$$

zunehmen, wobei ϱ' und ϱ'' die Dichten von Flüssigkeit und Dampf sind, und $\bar{z}$ die Koordinate des Elementes dO bezeichnet.

Die Hinzufügung dieses Gliedes zu (Z) liefert die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts in der Form

$$g\bar{z}(\varrho' - \varrho'') + SP + \Lambda' = 0, \tag{189}$$

welche zeigt, daß jetzt die mittlere Krümmung P der Grenzfläche in höheren Punkten **kleiner** sein muß, als in tieferen.

Besitzt die Grenzfläche einen ebenen Teil, in dem also $P = 0$ ist, so gilt für dessen Koordinaten $\bar{z}_0$ die Gleichung

$$g\bar{z}_0(\varrho' - \varrho'') + \Lambda' = 0;$$

der ebene Teil muß also horizontal liegen. Zieht man die letzte Gleichung von der vorletzten ab und rechnet $\bar{z}$ von dem Niveau des ebenen Teiles aus, so resultiert schließlich die Beziehung

$$g\bar{z}(\varrho' - \varrho'') + SP = 0. \tag{190}$$

§ 43. Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts.

Um nun die Bedingung des **thermodynamischen** Gleichgewichts zu erhalten, beschränken wir uns auf den einfachsten Fall, daß die Wirkung der Schwere vernachlässigt und somit die mittlere Krümmung P als auf der ganzen Grenzfläche O konstant betrachtet werden kann. Wir haben dann nach (183) (Z) bei konstantem p, ϑ, k und somit bei konstantem S, d. h. nur wegen m' und m'' zu variieren, wobei gilt

$$\delta m' + \delta m'' = 0$$

und nach (186) auch

$$\delta m' = \varrho'\,\delta V', \quad \delta O = P\,\delta V'.$$

Die Bedingung $\delta_{p\vartheta k}(Z) = 0$ nimmt hiernach die Form an

$$\varrho'(\zeta' - \zeta'') + SP = 0; \tag{191}$$

9*

die Berücksichtigung der Molekularwirkung verändert also die Gleichgewichtsbedingung auch formal.

Setzen wir hier die angenäherten Ausdrücke (74) und (79) für ζ' und ζ'' ein, so ergibt sich, da $\varrho' v' = 1$ ist,

$$(\Theta + p v') - [T + \vartheta B \ln(p)] + v' S P = 0 . \tag{192}$$

Wenden wir diese Formel auf den Fall verschwindender mittlerer Krümmung ($P = 0$), aber gleicher Temperatur ϑ an, so liefert sie

$$(\Theta + p_0 v_0') - [T + \vartheta B \ln(p_0)] = 0 . \tag{193}$$

Vernachlässigen wir die Kompressibilität der Flüssigkeit, setzen also $v' = v_0'$, so ergibt die Subtraktion

$$(p - p_0) v_0' - \vartheta B \ln(p/p_0) + v_0' S P = 0 , \tag{194}$$

oder bei Annahme eines kleinen Wertes der Differenz $p_0 - p = \pi$ und bei Berücksichtigung der Beziehung $p_0 v_0'' = B\vartheta$ auch

$$\pi (v_0'' - v_0') + v_0' S P = 0 . \tag{195}$$

Diese Formel hat W. Thomson[1]) durch eine überaus einfache Überlegung ganz direkt erschlossen. Er betrachtet eine schwere Flüssigkeit, in deren hinlänglich ausgedehnte, also teilweise ebene Oberfläche ein Kapillarrohr eingesenkt ist, während das Ganze sich in einem mit dem Dampfe der Flüssigkeit gefüllten Raume befindet. Es ist dann wegen der wirkenden Schwere der Druck p_0 des Dampfes auf die als eben zu betrachtende äußere Fläche und derjenige p auf den als Kugel zu betrachtenden Meniskus im Innern des Rohres verschieden. Dagegen darf in Annäherung der Druck auf die verschiedenen Flächenelemente des Meniskus als gleich betrachtet, die Wirkung der Schwere innerhalb des Meniskus vernachlässigt und dieser als kugelförmig angesehen werden.

Nun verlangt das W. Thomsonsche Prinzip Bd. I, S. 202, daß durch einen isothermischen Kreisprozeß keine Arbeit gewonnen werden kann. Hieraus ergibt sich, daß gleichzeitig der Dampf unter dem Druck p_0 mit der Flüssig-

---

[1]) W. Thomson, Prog. Soc. Edinb. T. 7, p. 63, 1870.

keitsoberfläche von der mittleren Krümmung $P_0 = 0$ und derjenige unter dem Druck p mit der Fläche von der Krümmung P im Gleichgewicht sein muß. Denn im anderen Falle würde die Verdampfung an der einen, die Kondensation an der anderen Fläche einen Transport schwerer Masse repräsentieren, der (etwa mit Hilfe einer kleinen im Rohr angebrachten Turbine) Arbeit zu leisten gestattete.

Für den betrachteten Fall gilt aber nach (190) die Beziehung

$$g\bar{z}(\varrho' - \varrho'') + SP = 0,$$

wobei $\bar{z}$ mit der Steighöhe in dem Kapillarrohr, P mit der mittleren Krümmung des Meniskus zu identifizieren ist.

Die Differenz der Drucke $p_0 - p = \pi$ in dem schweren Dampf ist gleich $g\bar{z}\varrho''$; wir haben also

$$\pi \frac{(\varrho' - \varrho'')}{\varrho''} + SP = 0,$$

was wegen $v\varrho = 1$ mit (195) identisch ist. Dabei ist zu beachten, daß in dem Ausdruck $1/R_1 + 1/R_2$ für die mittlere Krümmung P die Krümmungsradien nach innen positiv gerechnet sind. Es folgt also z. B., daß an einer Flüssigkeitskugel von größerem Radius der Sättigungsdruck k l e i n e r ist, als an einer solchen von k l e i n e r e m.

Hieraus ergibt sich weiter, daß, wenn innerhalb derselben Dampfatmosphäre (entweder bei Ausschluß der Schwere, oder, wenn bei Berücksichtigung derselben, dann in gleicher Höhe) zwei (angenähert) kugelförmige Flüssigkeitstropfen von verschiedener Größe vorhanden sind, für das so gebildete System kein Gleichgewicht existiert.

Bei einem Dampfdruck, der an der Oberfläche der größeren Kugel Gleichgewicht liefern würde, verdampft die Flüssigkeit an der Oberfläche der kleineren Kugel; bei einem solchen, der dem Gleichgewicht an der kleineren Kugel entspricht, kondensiert sich Flüssigkeit an der größeren. Die kleine Kugel wird daher in Wirklichkeit dauernd Masse abgeben und die größere dergleichen aufnehmen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Prozeß sich andauernd, wenn auch langsam, in den Wolken abspielt.

§ 44. Weitere thermische Beziehungen.

Die Oberflächenspannung S ist nach der Beobachtung eine Funktion der Temperatur. Die Anwendung der allgemeinen Formel (11[1]) S. 5, auf den Ausdruck (184) bei Vernachlässigung der Veränderlichkeit von O liefert sonach für die Entropie H des Systems aus Dampf und Flüssigkeit

$$H = -\left(m' \frac{\partial \zeta'}{\partial \vartheta} + m'' \frac{\partial \zeta''}{\partial \vartheta} + O \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right). \tag{196}$$

Der Zuwachs dH dieser Funktion bei einer isothermen Veränderung, mit ϑ multipliziert, bestimmt den bei jener Veränderung nötigen Wärmeaufwand $\bar{d}\Omega$. Leitet man den Vorgang so, daß außer ϑ auch m', m'' und p konstant sind, daß also nur die Größe der Begrenzungsfläche O (bei konstanter mittlerer Krümmung) variiert, so wird speziell

$$\bar{d}\Omega = -\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta} dO. \tag{197}$$

Ein einfachstes Beispiel bietet eine ebene Flüssigkeitsmembran, die in einem Rahmen von (etwa durch Ausziehen) veränderlicher Größe ausgespannt ist.

Die Formel zeigt, daß die Vergrößerung der Fläche erwärmend oder abkühlend wirkt, je nachdem $\partial S / \partial \vartheta$ positiv oder negativ ist. —

Um die spezifische Verdampfungswärme λ für eine der Schwere entzogene Flüssigkeit bei Berücksichtigung der Kapillarität zu untersuchen, ist es erforderlich, die Ausdrücke (74) und (79) für ζ' und ζ'' einzusetzen; für eine isotherme Änderung dm', $dm'' = -dm'$, $dO = P dm' / \varrho'$ erhält man dann aus (196) für den Wärmeaufwand $\bar{d}\Omega$ den Wert

$$\bar{d}\Omega = -\vartheta\, dm' \left(\frac{\partial(\Theta - T)}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} - B \ln(p) + \frac{P}{\varrho'} \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right),$$

woraus für $\lambda = -\bar{d}\Omega / dm'$ folgt

$$\lambda = \vartheta \left(\frac{\partial(\Theta - T)}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} - B \ln(p) + P v' \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right). \tag{198}$$

Ist für die Grenzfläche $P = 0$, so gilt

$$\lambda_0 = \vartheta \left(\frac{\partial(\Theta - T)}{\partial \vartheta} + p_0 \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} - B \ln(p_0)\right). \tag{199}$$

In der Differenz der beiden Gleichungen kann $(p_0 - p)\,\partial v'/\partial \vartheta$ als zweiter Ordnung vernachlässigt werden; für $\vartheta B \ln(p_0/p)$ kann $v''\pi$ und hierfür nach (195) wegen des gegen v'' kleinen v' auch $-v'SP$ gesetzt werden. Demnach findet sich schließlich

$$(200)\qquad \lambda - \lambda_0 = v'P\left(\vartheta\frac{\partial S}{\partial \vartheta} - S\right) = v'P\vartheta^2\frac{\partial S/\vartheta}{\partial \vartheta}.$$

Die spezifische Verdampfungswärme wird also bei einem kugelförmigen Tropfen ($P > 0$) durch die Oberflächenspannung vergrößert oder verkleinert, je nachdem $\partial(S/\vartheta)/\partial\vartheta \gtrless 0$ ist.

§ 45. Wirkung einer elektrischen Ladung der Flüssigkeit auf das Gleichgewicht.

Durchaus parallel zu der Wirkung der Kapillarkräfte läßt sich diejenige einer Elektrisierung der Flüssigkeitsoberfläche behandeln. Wir benutzen dabei bekannte Sätze aus der Elektrizitätslehre, von denen übrigens einige im III. Teil noch näher besprochen werden sollen.

Um Komplikationen zu vermeiden, beschränken wir uns dabei auf den Fall einer rings von ihrem Dampf umgebenen Flüssigkeits**kugel**, für die die elektrische Energie den einfachen Wert $\frac{1}{2}E^2/R$ besitzt, falls E die gesamte Ladung in sogenannten elektrostatischen Einheiten und R den Kugelradius bezeichnet.

Wir werden hier analog zu (184) setzen

$$(201)\qquad (Z) = m'\zeta' + m''\zeta'' + \tfrac{1}{2}E^2/R.$$

Die Variation von m', m'', R vollzieht sich gemäß den Beziehungen

$$(202)\qquad \delta m' + \delta m'' = 0, \quad 4\pi\varrho' R^2\,\delta R = \delta m'$$

und liefert die Gleichgewichtsbedingung

$$(203)\qquad 4\pi\varrho' R^2(\zeta' - \zeta'') - \tfrac{1}{2}E^2/R^2 = 0.$$

Führt man die Flächendichte σ der Ladung durch die Formel

$$\sigma = E/4\pi R^2$$

und den nach außen gerichteten Druck D, der auf der Repulsion zwischen den Ladungselementen beruht, durch

$$D = 2\pi\sigma^2$$

ein, so gibt dies einfacher

$$\zeta' - \zeta'' = v'D. \tag{204}$$

Diese Gleichung ist mit (191) durchaus konform; der negative elektrische Druck $-D$ steht an Stelle des Kapillardruckes SP.

Nun benutzen wir wieder die Ausdrücke (74) und (79) für ζ' und ζ'' und erhalten

$$\Theta + pv' - T - B\vartheta \ln(p) = v'D; \tag{205}$$

bei verschwindender Ladung unter gleicher Temperatur gilt

$$\Theta + p_0 v_0' - T - B\vartheta \ln(p_0) = 0,$$

also bei $v' = v_0'$ und $p_0 - p = \pi$ in früherer Annäherung auch

$$\pi(v_1'' - v') = v'D. \tag{206}$$

Der Sättigungsdruck an einer geladenen Flüssigkeitskugel ist sonach kleiner, als an einer ungeladenen; sind in einer Dampfatmosphäre geladene und ungeladene vorhanden und darf von der S. 133 besprochenen Kapillarwirkung abgesehen werden, so werden sich die geladenen Kugeln auf Kosten der ungeladenen vergrößern.

Auf das Gesetz der Verdampfungswärme braucht hier nicht eingegangen zu werden.

VII. Abschnitt.

Die Kontinuität des dampfförmigen und des flüssigen Zustandes.

§ 46. Beobachtungstatsachen. Der kritische Punkt.

Nach dem S. 24 Auseinandergesetzten haben für die flüssige und die dampfförmige Phase die Schnitte der Volumenfläche mit Ebenen ϑ-Konst. und p-Konst. etwa die in Fig. 8 und 9 schematisch dargestellten Formen.

Die Beobachtung bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen zugehörigen Drucken hatte nun gezeigt, daß der Volumensprung in der Grenzkurve der beiden Phasen mit wachsender Temperatur immer kleiner und kleiner wird. Hieraus entsprang die wichtige Frage, ob dieser Sprung bei einer erreichbaren endlichen Temperatur vollkommen und dauernd verschwindet, ob also Dampf und Flüssigkeit koexistierend gleiche Dichte erhalten können.

Beobachtungen von Cagniard de la Tour[1]), bei denen Flüssigkeiten in von Luft befreiten, geschlossenen Röhren auf hohe Temperaturen erhitzt wurden, bewiesen zuerst die Erreichbarkeit dieses Zustandes. War die Röhre zu einem nicht zu kleinen Teile mit Flüssigkeit gefüllt, so daß letztere bei der Temperatursteigerung nicht vollständig verdampfte, so gelang es in mehreren Fällen, durch Erhitzen einen Zustand zu erreichen, bei dem die Grenze zwischen Dampf und Flüssigkeit vollständig verschwand. Der Dampf hatte unter dem mit wachsender Temperatur wachsenden

---

[1]) Cagniard de la Tour, Ann. chim. 12, Bd. 21, S. 127, 1822; Bd. 22, S. 140, 1823.

Druck eine solche Dichtigkeit angenommen, daß sein optisches Verhalten sich nicht mehr von demjenigen der Flüssigkeit unterschied. Bei höheren Temperaturen blieb dies Verhältnis bestehen. Die Temperatur, bei der dieser Zustand eintrat, lag nach Cagniard de la Tour für Äther bei 200°, für Alkohol bei 259°, für Schwefelkohlenstoff bei 275°, für Wasser bei 362° Celsius. Der gleichzeitig herrschende Druck wurde nicht gemessen, — er ergibt sich aus dem Gesetz der Grenzkurve.

Diese und ähnliche vereinzelte Beobachtungen gaben Andrews[1]) Veranlassung, für Kohlensäure die gesamte Konfiguration der Volumenfläche genauer zu untersuchen. Er stellte seine Messungen in der Weise an, daß er ein einseitig geschlossenes, wohl kalibriertes Rohr mit Kohlensäure füllte und die Stellung des die andere Seite abschließenden Quecksilberfadens ablas, wenn bei konstant erhaltenen Temperaturen der (durch den Quecksilberfaden vermittelte) äußere Druck variiert wurde. Die Beobachtungen lieferten somit zunächst den Verlauf einer Reihe von Isothermen, von denen Fig. 23 eine Kopie mit beigeschriebenen Temperaturen in Celsiusgraden gibt; der Druck ist in Atmosphären ausgedrückt, die Volumeneinheit ist irrelevant. Die punktierten Kurven stellen den Verlauf der Isothermen für ein mit Luft gefülltes Rohr dar, das, mit dem beobachteten gleichzeitig den variierenden Drucken ausgesetzt, zu deren Bestimmung diente.

Bei niedrigen Temperaturen ist der Verlauf der beobachteten Isothermen ganz der in § 1 geschilderte. Vom Gaszustande (rechts) her beginnend ist die Volumenabnahme zunächst von einer Druckzunahme begleitet. Von einem bestimmten Volumen ab bleibt dann der Druck konstant (bei $\tau = 13{,}1^0$ Celsius ist der bezügliche Druck etwa 49 atm., bei $\tau = 21{,}5^0$ Celsius etwa 60 atm.), die Isotherme verläuft horizontal. Dies entspricht der allmählichen Verflüssigung, nach deren Vollendung (der kleineren Kompressibilität der flüssigen Phase entsprechend) der Druck bei Volumenabnahme rapid zunimmt.

Bei höheren Temperaturen fehlt den Kurven ein horizontales Stück, und ihr Verlauf zeigt keinerlei Unstetigkeit,

---

[1]) Andrews, Phil. Trans. T. 159, S. 583, 1869; Pogg. Ann. Erg.-Bd. 5, S. 64, 1871.

die auf eine Änderung des Aggregatzustandes gedeutet werden könnte.

Die Grenze zwischen beiden Kurvengattungen bildet diejenige Isotherme, bei der das horizontale Stück auf ein Linienelement zusammengeschrumpft ist, d. h., die einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente besitzt. Nach Andrews entspricht dieselbe der Temperatur von 31,1° Celsius.

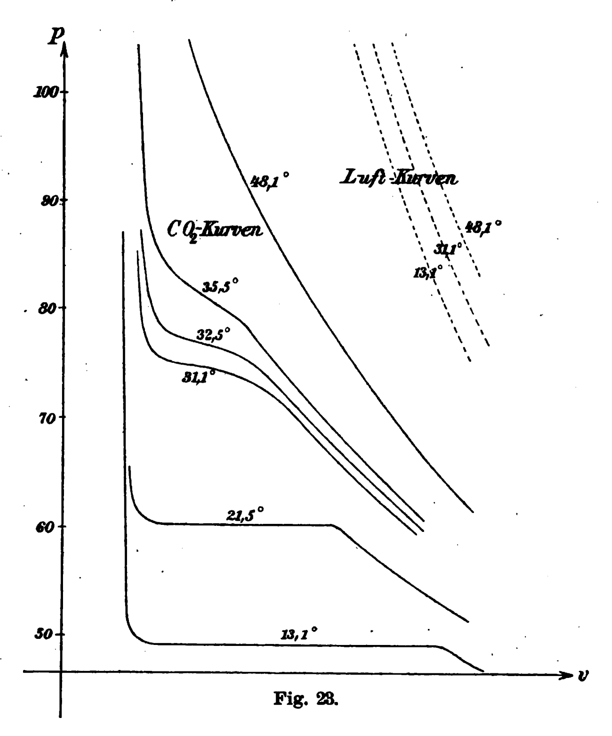


Fig. 23.

Man kann demgemäß das Resultat der Untersuchung dahin formulieren, daß Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur als 31,1° Celsius durch Kompression eine unstetige Zustandsänderung erleidet, bei höherer dagegen nicht. Da die betreffende Unstetigkeit dem Übergang in den flüssigen Zustand entspricht, so sagt man auch wohl, daß sich Kohlensäure von höherer Temperatur nicht verflüssigen läßt. Doch ist ein solcher Ausspruch einigermaßen mißverständ-

lich, denn erst die Differenz der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Dichte und des optischen Verhaltens, gestattet die räumliche Sonderung und sinnliche Unterscheidung von Flüssigkeit und Dampf; bei einem Körper, der ein Gefäß homogen erfüllt, ist eine Entscheidung, ob er flüssig oder dampfförmig sei, unmöglich, und man könnte daher in unserm Falle mit demselben Rechte, wie das Fehlen der Kondensation, auch das Fehlen der Verdampfung behaupten. Das Tatsächliche bleibt daher allein, daß bei Temperaturen $\tau > 31,1^0$, $\vartheta > 304,1^0$ die Unstetigkeit der Zustandsänderung verschwindet.

Spätere Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß dies zuerst bei Kohlensäure erkannte Verhalten allen Flüssigkeiten und allen Gasen eigen ist, und daß die verschiedenen sich nur durch die Höhe der Temperatur unterscheiden, die den Übergang von unstetigen zu stetigen Änderungen bezeichnet. Eine Anzahl Gase wurden ehemals als permanent bezeichnet, weil ihre Verflüssigung durch Kompression nicht gelang. Man hat erkannt, daß dieselben keinerlei andere Ausnahmestellung einnehmen, als daß ihre maximale Verflüssigungstemperatur ungewöhnlich niedrig ist, und hat gezeigt, daß es nur nötig ist, diese Temperatur zu unterschreiten, um die Verflüssigung durch Kompression zu bewirken.

Man kommt hierdurch zu der Auffassung, daß alle Flüssigkeiten und Gase, die sich durch Temperatursteigerung nicht zersetzen, eine Schar von Körpern von gleichartigen und nur quantitativ wechselnden Eigenschaften bilden. Ordnet man sie nach diesen Quantitäten, so stellen die ehedem als permanent bezeichneten Gase die eine Endgruppe dar, die (zahlreichen) Körper, bei denen das Verschwinden der Unstetigkeit durch Steigerung der Temperatur sich noch nicht hat erzielen lassen, die andere.

Wegen der allgemeinen Bedeutung der durch Andrews klargelegten Gesetzmäßigkeiten sind auch die von ihm vorgeschlagenen speziellen Bezeichnungen zu allgemeiner Annahme gelangt.

Man nennt demgemäß die Temperatur, welche die Isotherme mit horizontaler Wendetangente definiert, die kritische Temperatur $\vartheta_\varkappa$ des Körpers und überträgt dies Epitheton auf diejenigen Werte von p und v, welche den

Ort des Wendepunktes mit horizontaler Tangente, des kritischen Punktes in der vp-Ebene, bestimmen.

Der kritische Druck $p_\varkappa$ ist derjenige Druck, oberhalb dessen eine geänderte Temperatur keine unstetige Zustandsänderung mehr bewirkt, und das kritische Volumen $v_\varkappa$ ist das kleinste Volumen, bei dem ein gasförmiger Körper unstetig in Flüssigkeit übergehen kann.

Von den drei kritischen Parametern ist $\vartheta_\varkappa$ und $p_\varkappa$, wie die bloße Anschauung der Andrewsschen Kurven zeigt, relativ genau bestimmbar: weniger $v_\varkappa$, da eine Kurve in der Umgebung eines Wendepunktes auf eine ziemliche Strecke von einer Geraden nur wenig abweicht. Am besten bestimmt sich $v_\varkappa$, wie es scheint, durch Interpolation aus den Knickpunkten der Isothermen für $\vartheta < \vartheta_\varkappa$, die nach S. 25 zusammen die Grenzkurven des Verdampfungsgebietes bestimmen. Diese Grenzkurven laufen in dem kritischen Punkt zusammen, so daß das Gebiet $(f + d)$ dort endet; man kann die Grenzkurve dort in Annäherung als eine Parabel auffassen, deren Parameter (und demgemäß auch die Koordinaten ihres höchsten Punktes) sich aus der Lage jener Knickpunkte berechnen läßt.

Um eine Vorstellung von den Zahlen zu geben, um die es sich hier handelt, stellen wir nachstehend einige kritische Daten zusammen. Die Temperaturen $\tau_\varkappa$ sind in Celsiusgraden, die Drucke $p_\varkappa$ in Atmosphären, die Volumina $v_\varkappa$ in cm^3 pro g angegeben.

	$\tau_\varkappa$	$p_\varkappa$	$v_\varkappa$
Wasser	360	195	2,3
Alkohol	240	63	3,5
Äther	195	36	4,5
Schwefelige Säure	57	80	2
Kohlensäure	31	75	2,2
Sauerstoff	— 118	50	1,6
Stickstoff	— 146	34	2,4
Wasserstoff	— 220	20	12

§ 47. Form der Volumen- und Potentialflächen im Falle stetiger Übergänge von Dampf in Flüssigkeit.

Erinnert man sich, daß die Isothermen sich als Schnittkurven der Volumenfläche mit den Ebenen ϑ-Konst. darstellen, so erkennt man durch Betrachtung der Andrews-

schen Kurven, daß der cylindrische Teil der Volumenfläche mit wachsender Temperatur immer niedriger wird und bei der kritischen Temperatur verschwindet, sowie daß bei noch höheren Temperaturen die Volumenfläche jedes Knickes entbehrt und stetig verläuft. Nun ist schon auf S. 24 hervorgehoben worden, daß unterkühlte und überhitzte Zustände von Dampf und Flüssigkeit beobachtet werden, die bei Abwesenheit der anderen Phase stabil (also metastabil) sind, und die Zweigen der Isothermen entsprechen, welche sich stetig über den Verdampfungs- resp. Kondensationspunkt erstrecken, wie die Figuren 8 und 9 dies in den punktierten Kurvenstücken andeuteten. Dies legt die Vermutung nahe, daß diese stetigen Fortsetzungen der Isothermen $\vartheta < \vartheta_\varkappa$ in einem nahen Zusammenhange mit dem durchaus stetigen Verlauf der Isothermen $\vartheta > \vartheta_\varkappa$ stehen, nämlich die Anfänge eines zweiten stetigen Überganges aus der dampfförmigen in die flüssige Phase bilden möchten, bei dem die Substanz sich nicht in zwei Phasen sondert, vielmehr homogen bleibend ihre Eigenschaften wechselt (Fig. 24.)

Daß von einem solchen Übergang nur die Anfangs- und Endstücke nahe b und e realisierbar sein können, läßt sich leicht zeigen. Wie man sich nämlich auch das Verbindungsstück (cd) denken möge, jederzeit muß wenigstens auf einem Teil desselben Druck und Volumen gleichzeitig zunehmen oder gleichzeitig abnehmen. Ein solcher Zusammenhang macht aber ein stabiles Gleichgewicht ersichtlich unmöglich; bei einer kleinen Schwankung wird die Veränderung von selbst in dem begonnenen Sinne weiter gehen, der Zustand ist labil.

Diese Verhältnisse lassen sich von einer anderen Seite beleuchten, indem man neben der Volumen- auch die Potentialfläche zur Beurteilung der Verhältnisse heranzieht. Nach § 6 entsprechen die cylindrischen Teile der Volumenfläche den Schnittlinien der den koexistierenden Phasen angehörigen Potentialflächen; dem in Fig. 24 dargestellten Schnitt der Volumenfläche mit der Ebene $\vartheta = $ Konst. ordnet sich wegen $v = \partial\zeta/\partial p$ der in Fig. 25 wiedergegebene Schnitt der Potentialfläche, dem stetigen Übergang oben der durch eine Schleife vermittelte unten zu. Die Stücke $(a'b')$ und $(e'f')$ der Schnittkurve stellen nach § 4 absolut stabile Zustände dar, $(b'c')$ und $(e'd')$ metastabile; die auf $(c'd')$ liegenden Zustände aber

sind **absolut labil**. Der gesamte stetige Übergang aus einer Phase in die andere enthält also für Temperaturen unterhalb der kritischen eine Strecke, die von labilen und somit nicht realisierbaren Zuständen gebildet wird.

Was die Veränderung der Schnittkurve der Potentialfläche mit wechselndem ϑ angeht, so ist ersichtlich, daß die Schleife sich bei **wachsendem** ϑ mehr und mehr verengen und für $\vartheta = \vartheta_\varkappa$ in eine Spitze zusammenziehen muß, die bei noch größerem ϑ in eine abgerundete Ausbauchung übergehen wird. Bei abnehmendem ϑ wird sich die Schleife erweitern und kann sich sogar völlig öffnen. Letzteres erscheint besonders dann wahrscheinlich, wenn die Grenzkurve (wie das die Regel ist) von einem reellen dreifachen Punkt ausgeht.

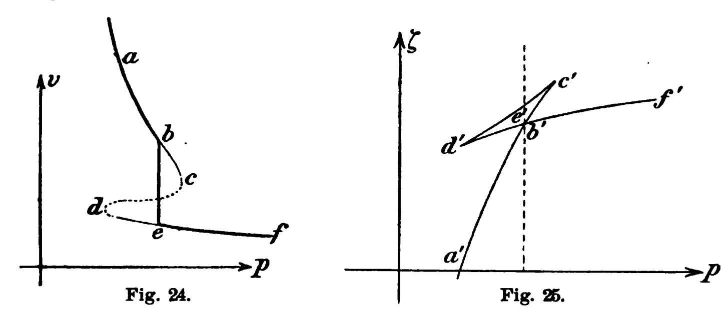


Fig. 24. Fig. 25.

Nach dem Vorstehenden wird eine ergänzende Bemerkung zu den Figuren (6) und (7), welche den Verlauf der Grenzkurven (fd), (sf) und (ds) in der $p\vartheta$-Ebene für normale und anormale Körper darstellen, nötig sein. Die Kurve (fd) endet im kritischen Punkte, den wir für jede Flüssigkeit als der Regel nach vorhanden annehmen können. Die Gebiete (f) und (d) sind somit also nicht völlig getrennt, sie hängen jenseits des kritischen Punktes zusammen, und man kann daher, wenn man nur denselben bei der Zustandsänderung **umgeht**, von jedem flüssigen Zustand zu jedem dampfförmigen über lauter stabile, homogene Zustände gelangen.

Auf die Frage, ob auch die Grenzkurven (sf) und (ds) je in einem kritischen Punkt endigen, wird unten eingegangen werden.

§ 48. Die van der Waalssche Gleichung.

Wenn oberhalb der kritischen Temperatur sicher nur ein stetiger Übergang von der dampfförmigen zur flüssigen Phase existiert, und unterhalb ein stetiger Übergang neben dem unstetigen höchst wahrscheinlich ist, so ergibt es sich fast von selbst, daß das Verhalten beider Phasen durch dieselben thermodynamischen Funktionen darstellbar sein muß, von denen in dem einen und dem anderen Falle nur verschiedene Bereiche maßgebend sind. Dieser Gedanke ist der Ausgangspunkt der epochemachenden Untersuchungen von van der Waals[1]) gewesen. Es gelang diesem Forscher insbesondere durch Verfolgung der molekularen und kinetischen Hypothese, jene schon S. 62 benutzte Erweiterung des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes abzuleiten, die mit denselben Parameterwerten innerhalb weiter Argumentalbereiche den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur sowohl für die dampfförmige, wie für die flüssige Phase in beträchtlicher Annäherung darstellt. Bei Einführung des spezifischen Volumens v lautete diese Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = B\vartheta; \tag{207}$$

in ihr erscheint a/v^2 als ein Druck, der sich zu dem äußeren Druck p addiert und als die Wirkung der Kohäsion, d. h. der wechselseitigen Anziehung der Massenelemente oder Moleküle aufgefaßt werden kann; b stellt ein Volumen dar, das sich von dem wahrnehmbaren Volumen subtrahiert und mit dem Raum, den die Moleküle faktisch einnehmen und der für ihre Bewegung in Wegfall kommt, in Beziehung gesetzt werden kann.

Die van der Waalssche Formel ist in bezug auf v vom dritten Grade; nimmt man also $\vartheta =$ Konst., d. h. untersucht eine Isotherme, so ergibt jedes p drei Wurzeln v, d. h., es besteht die Möglichkeit, daß eine Isotherme von einer Isopieste dreimal geschnitten wird. Nimmt man hinzu, daß verschwindendem p unendlich großes v und dem Wert $v = b$ unendlich großes p zugehört, so ergibt sich für den allgemeinsten Typus der van der Waalsschen Iso-

[1]) Van der Waals, Die Kontinuität usf. Leipzig 1881 und 1899.

therme die Kurve γ in Fig. 26. Bei großem v und nicht zu kleinem p überwiegen die ersten Glieder der Klammern in (207) weit die letzteren, die van der Waalssche Formel nähert sich mehr und mehr der Boyle-Gay Lussacschen, die Isotherme der gleichseitigen Hyperbel. Bei sehr kleinem ϑ zerfällt die Gleichung (angenähert) in die zwei

$$p = -a/v^2, \quad v = b,$$

also die Isotherme in die Gerade α' und die hyperbelartige Kurve α. Zwischenliegenden Werten von ϑ entsprechen Übergangsformen wie β und δ.

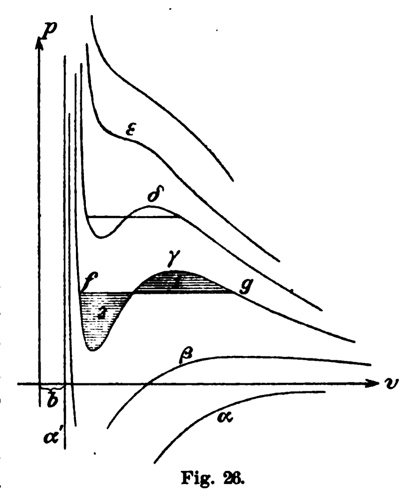


Fig. 26.

Nach dem S. 142 Erörterten stellen nicht alle Teile dieser Kurven stabile Zustände dar. Für alle Kurven, die Maxima und Minima von p ergeben, kommt für stabile Zustände der diesen Extremwerten benachbarte Teil in Wegfall, und es tritt an seine Stelle eine horizontale Gerade, welche, wie unten bewiesen werden wird, so zu legen ist, daß die von ihr und der Kurve begrenzten beiden Flächensegmente (1 und 2 in der Figur bei der Kurve γ) einander gleich werden. Die Punkte dieser Geraden stellen Zustände der Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit dar. Daß von den Zuständen auf den ausgeschiedenen Kurvenstücken ein Teil metastabil, ein Teil absolut labil ist, wurde bereits S. 142 erörtert. —

Die kritische Temperatur ist dadurch gegeben, daß die bezügliche Isotherme eine horizontale Wendetangente besitzt, d. h., daß demselben p drei gleiche Wurzeln $v = v_\varkappa$ entsprechen. Um die Bedingungen hierfür zu erkennen, hat man nur die Formel (207) in der Gestalt

$$pv^3 - (B\vartheta + bp)v^2 + av - ab = 0$$

mit

$$p(v - v_\varkappa)^3 = 0$$

zu vergleichen; setzt man die hieraus folgenden Argumentalwerte von p und ϑ wiederum gleich $p_\varkappa$ und $\vartheta_\varkappa$, so ergeben sich die Beziehungen

$$(208) \qquad 3 v_\varkappa = b + \frac{B\vartheta_\varkappa}{p_\varkappa}, \quad 3 v_\varkappa^2 = \frac{a}{p_\varkappa}, \quad v_\varkappa^3 = \frac{ab}{p_\varkappa}.$$

Ihre Auflösung nach $v_\varkappa$, $p_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$ liefert

$$(209) \qquad v_\varkappa = 3b, \quad p_\varkappa = a/27 b^2, \quad \vartheta_\varkappa = 8a/27 bB;$$

nach a, b, B aufgelöst, ergeben sie

$$(210) \qquad a = 3 p_\varkappa v_\varkappa^2, \quad b = \tfrac{1}{3} v_\varkappa, \quad B = 8 p_\varkappa v_\varkappa / 3 \vartheta_\varkappa.$$

Die Parameter der van der Waalsschen Gleichung drücken sich hiernach vollständig durch die kritischen Daten $v_\varkappa$, $p_\varkappa$, $\vartheta_\varkappa$ aus, und umgekehrt.

Mißt man v, p, ϑ in den kritischen Werten, d. h., führt man die (reduzierten) Argumente

$$(211) \qquad \frac{v}{v_\varkappa} = V, \quad \frac{p}{p_\varkappa} = P, \quad \frac{\vartheta}{\vartheta_\varkappa} = \Theta$$

ein, so nimmt (207) die Gestalt an

$$(212) \qquad (P + 3/V^2)(3V - 1) = 8\Theta;$$

diese reduzierte Form enthält nichts auf eine spezielle Substanz bezügliches mehr in sich, die möglichen Zustände aller Körper müßten hiernach in einem $VP\Theta$-Koordinatensystem durch dieselbe Oberfläche gegeben werden, oder, anders ausgedrückt, die gleichen reduzierten Temperaturen Θ entsprechenden Isothermen müßten in einem VP-Koordinatensystem identisch werden.

Es ist bemerkenswert, daß diese Übereinstimmung der verschiedenen Isothermensysteme unter sich eine vollständigere ist als die Übereinstimmung jedes einzelnen mit der van der Waalsschen Formel.[1]) In der Tat ist die erstere Eigenschaft von der letzteren bis zu einem gewissen Grade unabhängig; auf eine Form ohne der Substanz individueller Parameter läßt sich im allgemeinen jede Formel zwischen

[1]) S. z. B. Happel, Ann. d. Phys. Bd. 13, S. 34. 1903.

v, p, ϑ bringen, die nur drei Konstanten enthält. Das Zusammenfallen der reduzierten Isothermen verschiedener Stoffe beweist somit an sich nur, daß die Zustandsgleichung dreikonstantig sein muß; es beweist nicht die strenge Gültigkeit der van der Waalsschen Gleichung, aber es lehnt jede mehrkonstantige Formel ab, dergleichen z. B. von Clausius vorgeschlagen ist.

Schreiben wir, um dieser allgemeinen Bedeutung Rechnung zu tragen, die reduzierte Zustandsgleichung, statt wie in (212), in der allgemeinen Form

$$F(P, V, \Theta) = 0\,,$$

so ergibt sich, daß auch die Quotienten der Differentiale zweier der drei Variabeln P, V, Θ für gleiche reduzierte Argumente bei allen Substanzen gleiche Werte besitzen müssen. In der Tat gilt z. B.

$$\frac{\partial F}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial \Theta} + \frac{\partial F}{\partial \Theta} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial P} + \frac{\partial F}{\partial P} = 0.$$

Da nun $\partial V / V \partial \Theta$ und $\partial V / V \partial P$ die reduzierten Koeffizienten der thermischen und der elastischen Volumenänderung sind, so müssen auch diese letzteren Größen bei gleichen reduzierten Argumenten gleiche Größen besitzen. Zu den Bd. I, § 96 behandelten Koeffizienten

$$\partial v / v \partial \vartheta = + \alpha\,, \quad \partial v / v \partial p = - \beta$$

stehen die obigen in dem Verhältnis, daß

$$\partial V / V \partial \Theta = + \alpha \vartheta_\varkappa\,, \quad \partial V / V \partial P = - \beta p_\varkappa$$

ist, falls wieder $\vartheta_\varkappa$ und $p_\varkappa$ die kritischen Größen bezeichnen. α und β müssen demnach bei allen Körpern mit dreikonstantiger Zustandsgleichung bei gleichen reduzierten Argumenten Werte besitzen, die resp. mit $1/\vartheta_\varkappa$ und $1/p_\varkappa$ proportional sind.

§ 49. Entropie, Energie und Potential nach der van der Waalsschen Gleichung.

Um die van der Waalssche Zustandsgleichung thermodynamisch zu verwerten, wollen wir zunächst die Ausdrücke für die wichtigsten thermodynamischen Funktionen unter

ihrer Zugrundelegung berechnen. Diese Aufgabe, die in § 19 in einer Annäherung gelöst ist, soll hier streng behandelt werden.

Die allgemeine Formel (34) in Bd. I, § 94 liefert für die Wärmemenge, die eine Veränderung $d\vartheta$, dv erfordert, den Ausdruck

$$\bar{d}\omega = \gamma\, d\vartheta = \vartheta\, d\eta = \gamma_v\, d\vartheta + \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} dv.$$

Bei Benutzung von (207) erhält man

$$\bar{d}\omega = \gamma_v\, d\vartheta + \frac{B\vartheta}{v-b} dv, \tag{213}$$

also

$$d\eta = \frac{\gamma_v\, d\vartheta}{\vartheta} + \frac{B\, dv}{v-b}. \tag{214}$$

Hieraus ergibt sich, daß γ_v eine Funktion von ϑ allein ist, und die Entropie bei Einführung einer Konstanten c' den Wert besitzt

$$\eta = c' + \int \frac{\gamma_v\, d\vartheta}{\vartheta} + B \ln(v-b). \tag{215}$$

Für den Zuwachs der Energie $d\varepsilon = -p\, dv + \bar{d}\omega$ findet man bei Heranziehung von (207) und (213)

$$d\varepsilon = \gamma_v\, d\vartheta + a \frac{dv}{v^2}; \tag{216}$$

nach Bd. I, § 98 stellt also a/v^2 in der Tat den scheinbaren Kohäsionsdruck dar. Die Integration liefert, wenn c eine andere Konstante ist,

$$\varepsilon = c + \int \gamma_v\, d\vartheta - \frac{a}{v}. \tag{217}$$

Über das Gesetz der in diesen Ausdrücken so wesentlichen Funktion γ_v geben die hier benutzten Hilfsmittel keine Auskunft. Gewisse molekulartheoretische Überlegungen machen für Körper, die, bei konstantem Volumen erwärmt, keine innermolekularen Änderungen erleiden, einen konstanten Wert von γ_v wahrscheinlich, aber über die Zulässigkeit dieser Voraussetzung ist es schwer, ein Urteil zu gewinnen.

Für γ_p folgt aus (213), indem man in dem allgemeinen Ausdruck

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

$dp = 0$ setzt,

$$\gamma_p = \gamma_v + \frac{B\vartheta}{v-b} \frac{\partial v}{\partial \vartheta},$$

d. h.

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{B\left(p + \frac{a}{v^2}\right)}{\left(p - \frac{a}{v^2} + 2\frac{ab}{v^3}\right)}. \tag{218}$$

Für unendlich großes v geht diese Formel in die für ideale Gase gültige Beziehung

$$\gamma_p - \gamma_v = B$$

über.

γ_p ist hiernach keineswegs eine Funktion von ϑ allein, würde aber mit Hilfe der Parameter a, b, B vollkommen ausdrückbar sein, wenn das Gesetz, welches γ_v mit ϑ verbindet, bekannt wäre.

Aus den Werten von η und ε erhält man für das thermodynamische Potential

$$\zeta = c - c'\vartheta + \int \gamma_v d\vartheta - \vartheta \int \frac{\gamma_v d\vartheta}{\vartheta} - \frac{a}{v} - B\vartheta \ln(v-b) + pv,$$

oder, falls

$$\gamma_v d\vartheta = dT$$

gesetzt und p eliminiert wird.

$$\zeta = c - c'\vartheta - \vartheta \int T \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} - \frac{2a}{v} - B\vartheta\left(\ln(v-b) - \frac{v}{v-b}\right). \tag{219}$$

Indem wir drei Funktionen Θ_h von ϑ allein einführen, können wir hiernach schreiben

$$\left\{\begin{aligned} &\varepsilon = \Theta_\varepsilon - \frac{a}{v}, \quad \eta = \Theta_\eta + B\ln(v-b), \\ &\zeta = \Theta_\zeta - \frac{a}{v} - B\vartheta \ln(v-b) + pv. \end{aligned}\right. \tag{220}$$

§ 50. Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit.

Wie schon oben bemerkt, stellen nicht alle Punkte der van der Waalsschen Isothermen stabile Zustände dar, und der wirkliche Verlauf isothermischer Änderungen weicht von ihnen dadurch ab, daß an Stelle der metastabilen und labilen homogenen Zustände die stabilen eines Gemisches von Dampf und Flüssigkeit treten, die gleichen Drucken entsprechen, also durch eine die van der Waalsschen Kurven schneidende (in Fig. 26 horizontale) Gerade dargestellt werden. Die Lage dieser Geraden, d. h. die ihr entsprechende Beziehung

$$G(p, \vartheta) = 0$$

zwischen Druck und Temperatur ist durch die Gleichheit der Potentiale ζ' und ζ'' für Flüssigkeit und Dampf gegeben.

Diese Gleichheit kommt hier, wo für beide Phasen derselbe Ausdruck (220^3) für das Potential ζ gilt, auf die Gleichheit von ζ für zwei verschiedene Volumina bei demselben p und ϑ heraus. Nennt man die bezüglichen Volumina v' und v'', so wird die Bedingung zu

$$(221)\quad \frac{a}{v'} + B\vartheta \ln(v' - b) - pv' = \frac{a}{v''} + B\vartheta \ln(v'' - b) - pv''.$$

Dabei sind v' und v'' die kleinste und die größte Wurzel der Gleichung (207). Das Einsetzen ihrer Werte in (221), d. h. die wirkliche Bildung der Gleichung $G(p, \vartheta) = 0$ der Grenzkurve zwischen beiden Phasen, ist in übersichtlicher Form nicht möglich, eine direkte Diskussion des Resultates also nicht angängig. Zu einer gewissen Anschauung desselben führt die folgende Überlegung.

Es ist nach (207)

$$p = \frac{B\vartheta}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

also nach Integration bei konstantem ϑ

$$\int_{v'}^{v''} p\, dv = B\vartheta \ln\left(\frac{v'' - b}{v' - b}\right) + a\left(\frac{1}{v''} - \frac{1}{v'}\right),$$

und die Formel (221) reduziert sich hiernach auf

$$(222) \qquad \int_{v'}^{v''} p\,dv = p(v'' - v').$$

Diese Gleichung hat eine einfache geometrische Bedeutung, die sich durch Betrachtung der ϑ zugehörigen Isotherme γ in Fig. 26 ergibt. $p(v''-v')$ stellt die durch Vertikale durch f und g seitlich begrenzte Fläche dar, die in der pv-Ebene zwischen der Geraden fg stabilen Überganges und der Abszissenachse liegt, das Integral diejenige zwischen der Kurve fg labilen Überganges und der Abszissenachse; die Gleichheit dieser beiden Flächen (resp. der beiden Flächenstücke 1 und 2) bestimmt sonach den dem ϑ der Isotherme entsprechenden Gleichgewichtsdruck p.

Hiernach läßt sich die Begrenzung des Verdampfungsgebietes in der vp-Ebene relativ einfach auf folgende Weise finden. Man zeichnet für das gegebene Medium eine Schar der aus (207) folgenden Isothermen und fügt zu jeder eine Horizontale, welche die Flächenstücke 1 und 2 in Fig. 26 gleich macht; ihre äußeren Schnittpunkte mit den Isothermen sind dann Punkte der beiden Grenzkurven des Verdampfungsgebietes.

Es mag hervorgehoben werden, daß diese Konstruktion durch Benutzung der van der Waalsschen Gleichung erschlossen, also keineswegs bei beliebigen Werten des Potentiales ζ anwendbar ist. —

Der Ausdruck (220^2) für die Entropie gilt für alle Zustände, in denen das Medium homogen ist, nicht aber für ein Gemisch aus Dampf und Flüssigkeit. Wir dürfen ihn aber jedenfalls auf die Endpunkte f und g der in Fig. 26 konstruierten Geraden fg, welche gleicher Temperatur und gleichem Druck entsprechen, anwenden und bilden

$$\vartheta(\eta'' - \eta') = B\vartheta \ln\left(\frac{v'' - b}{v' - b}\right).$$

Der hier links stehende Ausdruck stellt die zur isothermen reversibeln Überführung der Masseneinheit Flüssigkeit längs (fg) in Dampf von gleichem p und ϑ erforderliche Wärmemenge dar. Eine solche reversible Umwandlung ist über die inhomogenen Zustände hinweg durch die gewöhnliche sukzessive Verdampfung möglich, und da die Werte von η von dem Wege, auf dem ein Zustand er-

reicht wird, nicht abhängen, so ist

$$\lambda = B\vartheta \ln\left(\frac{v'' - b}{v' - b}\right) \tag{223}$$

der Ausdruck für die Verdampfungswärme, wie er sich aus der van der Waalsschen Formel ergibt. Die Beziehung steht mit der Beobachtung nur unvollkommen im Einklang; augenscheinlich kombinieren sich die Ungenauigkeiten der van der Waalsschen Formel bei deren theoretischer Verwertung hier in ungünstiger Weise, so daß das Resultat viel bedeutendere Abweichungen von der Erfahrung zeigt, als die Ausgangsgleichung.

VIII. Abschnitt.

Feste und flüssige Phasen.

---

§ 51. Allgemeine Bemerkungen.

Wegen der überragenden Bedeutung des Gleichgewichtes zweier Phasen, von denen die eine dampfförmig ist, haben wir dessen Behandlung vorangestellt. In der Tat finden bei einem solchen Phasenpaar die Folgerungen der Theorie leichteste und vollständigste Prüfung wie auch mannigfaltigste Anwendung. Viel schwieriger liegen die Verhältnisse in den Fällen zweier flüssiger, zweier fester oder einer flüssigen und einer festen Phase.

Auch hier wird die Bedingung des Gleichgewichtes durch die Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ausgedrückt, d. h., wenn wir die Symbole ζ für die beiden Phasen wiederum durch die oberen Indices a und b unterscheiden, durch die Beziehung

(224) $$\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)},$$

aber die hieraus folgende Gleichung

(225) $$G_{ab}(p, \vartheta) = 0$$

der Grenzkurven zwischen den beiden Phasenbereichen läßt im allgemeinen den leicht zugänglichen Änderungen von p nur äußerst kleine Änderungen von ϑ entsprechen. Hieraus folgt für das ganze Gebiet die Notwendigkeit des Operierens mit sehr hohen Drucken und demgemäß einerseits die große Schwierigkeit einer experimentellen Erforschung der betreffenden Gesetze, andererseits eine große Komplikation der Formeln, da man sich in den Ausdrücken für das Volumen

und die spezifische Wärme nicht auf die früher genügenden Annäherungen (bei denen häufig sogar die Kompressibilität der festen und flüssigen Phase ignoriert werden durfte) beschränken kann. Man erkennt z. B. leicht, daß die Betrachtung von S. 61, die das Volumen in lineären Zusammenhang mit dem Druck, in quadratischen mit der Temperatur bringt, falls man die dort unbestimmt gelassene Funktion γ_0' quadratisch in ϑ wählt, für das Potential bereits 10 Konstanten liefert. Und doch ist die Proportionalität zwischen v und p bei hohen Drucken unzweifelhaft nicht erfüllt; eine befriedigende Darstellung der Erfahrung erfordert sonach noch kompliziertere Ausdrücke.

Diese Tatsachen erklären, daß in dem bezeichneten Gebiete einerseits die Beobachtung bisher nur lückenhaftes Material geliefert und über manche Daten, die zur vollständigen Bestimmung der thermodynamischen Funktionen nötig wären, keine Auskunft gegeben hat, andererseits die Theorie über die allgemeinen Sätze des § 9 hinaus kaum hat gefördert werden können. Da nun eine Zusammenstellung rein empirischen und theoretisch nicht verwertbaren Materiales dem Plan dieses Buches fern liegt, so wird sich die Darstellung auf einige typische Fälle beschränken, in denen das Charakteristische der betreffenden Phänomene und ihr (eventuell nur qualitativer) Zusammenhang mit der Theorie klar hervortritt.[1])

§ 52. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck.

Der wichtigste der unter sich verwandten Fälle, die in diesem Abschnitt behandelt werden sollen, ist der des Gleichgewichtes zwischen einer festen und einer flüssigen Phase eines und desselben Körpers, sonach also der Schmelzungs- resp. Erstarrungsprozeß.

Es handelt sich dann zunächst und hauptsächlich um den Verlauf der Grenzkurve $G_{sf}(p, \vartheta) = 0$ zwischen den Gebieten der festen und der flüssigen Phase in der $p\vartheta$-Ebene. Daß hier die Fälle der Volumenvergrößerung und

---

[1]) Beobachtungstatsachen insbesondere bei Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903; Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte usf., Braunschweig 1901.

-verkleinerung beim Schmelzen, d. h. also die Fälle der normalen und der anormalen Körper zu unterscheiden sind, wurde schon S. 23 bemerkt. Je nachdem die Volumenänderung bei der Schmelzung

$$u_s = v^{(b)} - v^{(a)} \tag{226}$$

positiv oder negativ ist, liefert die allgemeine Formel (24) d. h. die Beziehung

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta u_s}{\lambda_s}, \tag{227}$$

in der λ_s die spezifische Schmelzwärme bezeichnet, ein Wachsen oder ein Abnehmen der Schmelztemperatur mit wachsendem Druck, also eine nach rechts oder eine nach links geneigte Gestalt der Grenzkurve.

Die Gleichung (227) ist nach der quantitativen Seite öfter geprüft worden. Ferche[1]) beobachtete bei Benzol eine Temperatursteigerung von 0,0297° pro Atmosphäre Drucksteigerung, die mit der berechneten 0,0296° völlig übereinstimmt; Analoges gilt von der durch de Visser[2]) für Essigsäure beobachteten und berechneten Zahl 0,0242° und 0,0244°. Beide Körper sind normale.

Bei dem wichtigsten anormalen Körper, dem Wasser, ist die Beziehung nach dem ersten Hinweis von J. Thomson[3]) schon sehr frühzeitig durch W. Thomson[4]) geprüft worden; es fand sich nicht nur der Formel entsprechend eine Erniedrigung des Schmelzpunktes durch gesteigerten Druck, sondern auch ein Betrag 0,00755°, der mit dem von der Theorie geforderten 0,00761 so befriedigend stimmt, als es bei der Kleinheit der zu beobachtenden Größe nur irgend zu erwarten ist.

Daß durch genügend hoch gesteigerten Druck noch bei −18° Celsius Wasser flüssig erhalten und Eis geschmolzen werden kann, hat Mousson[5]) gezeigt, ohne Messungen an seine Experimente zu knüpfen.

Tammann hat gefunden, daß Glaubersalz sich bei Drucken unterhalb ca. 1000 Atm. normal, oberhalb anor-

---

1) Ferche, Wied. Ann. Bd. 44, S. 265, 1891.
2) De Visser, Rec. Tr. Ch. Pays-Bas. Bd. 12, S. 101, 1893.
3) J. Thomson, Trans. R. S. Edinb., Bd. 16, S. 575, 1849.
4) W. Thomson, Proc. R. S. Edinb., Bd. 2, S. 267, 1850.
5) Mousson, Pogg. Ann. Bd. 105, S. 161, 1858.

mal verhält[1]) und zieht aus dieser Tatsache interessante Schlüsse, auf die wir zurückkommen. —

Die Formel (227) bezieht sich auf den Fall allseitig gleichen Druckes; in der Natur bieten sich insbesondere bei den kleinen und großen Wirkungen (vom Schneeball bis zum Gletscher), die auf dem „Ballen“ des Schnees beruhen, Vorgänge, bei denen Eisstücke andersartigen (sogar inhomogenen) Spannungen unterliegen. Die Übertragung des qualitativen Inhaltes von Formel (227) auf diese Fälle, mit der man sich früher zufrieden gab, erschien allmählich doch unbefriedigend, und es ist demgemäß wiederholt versucht worden, allgemeinere Fälle, wie z. B. das Gleichgewicht eines longitudinal gepreßten Cylinders mit seiner Schmelze theoretisch zu behandeln. Es muß aber betont werden, daß die Anwendung der Grundformel (224) und der aus ihr fließenden Folgerungen auf ein solches System unzulässig ist. Denn das Abschmelzen von Flüssigkeit an der Oberfläche eines gepreßten Cylinders durch Wärmezufuhr ist kein umkehrbarer Vorgang; eine Wärmeentziehung läßt das Eis nicht in demselben gepreßten Zustande wieder gefrieren, und nur aus in allen Teilen umkehrbare Zustandsänderungen sind die Betrachtungen anwendbar, die von der Beziehung (224) ausgehen.

Eine plausible, aber nicht strenge Überlegung knüpft an die Tatsache an, daß ein allseitig gleicher Druck gegen die Flächen eines rechtwinkligen Parallelepipedons durch die Superposition dreier gleicher Druckpaare gegen je zwei gegenüberliegende Flächen entsteht. Darf man die, bezüglich des elastischen Verhaltens zulässige Superposition auf das thermodynamische Verhalten übertragen, so würde jedes Druckpaar ein Drittel der durch (227) bestimmten Änderung des Schmelzpunktes bewirken. Da aber jede Art von Spannung in einem elastischen Körper auf die normale Pressung der Flächenpaare parallelepipedischer Volumenelemente, die sogenannten Hauptdrucke, zurückgeführt werden kann, so würde sich hierdurch ein Weg zur Bestimmung der Änderung des Schmelzpunktes bei beliebigen, auch inhomogenen Spannungen ergeben.

Bezeichnet man die Hauptdrucke mit p_1, p_2, p_3, so würde diese Überlegung aus Gleichung (227) liefern

[1]) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 46, S. 818, 1903.

$$d\vartheta = \frac{\vartheta u_s}{3\lambda_s}(dp_1 + dp_2 + dp_3), \tag{228}$$

oder wenn es sich um die Pressung eines zuvor ungepreßten Volumens handelt, und demgemäß dp_1, dp_2, dp_3 mit p_1, p_2, p_3 selbst und $d\vartheta$ mit τ vertauscht wird,

$$\tau = \frac{\vartheta u_s}{3\lambda_s}(p_1 + p_2 + p_3). \tag{229}$$

Nun sind nach Bd. I, § 131 und 136 bei einem isotropen Medium die Drucke p_h mit den Dilatationen x_h der Kanten verbunden durch die Gleichungen

$$\left\{\begin{aligned} -p_1 &= cx_1 + c_1(x_2 + x_3), \\ -p_2 &= c_1 x_1 + cx_2 + c_1 x_3, \\ -p_3 &= c_1(x_1 + x_2) + cx_3, \end{aligned}\right. \tag{230}$$

worin c und c_1 die Elastizitätskonstanten bezeichnen. Es gilt also auch

$$-(p_1 + p_2 + p_3) = (c + 2c_1)(x_1 + x_2 + x_3), \tag{231}$$

oder, da $x_1 + x_2 + x_3 = \delta$ die räumliche Dilatation infolge der Drucke p_h ist, auch

$$-(p_1 + p_2 + p_3) = (c + 2c_1)\,\delta, \tag{232}$$

und aus (227) wird

$$\tau = -\frac{\vartheta u_s (c + 2c_1)\,\delta}{3\lambda_s}. \tag{233}$$

Hiernach würde für die Änderung der Schmelztemperatur die Druckverteilung direkt nicht bestimmend sein, sondern nur die durch sie bewirkte räumliche Dilatation δ.

Jede Spannungsverteilung, welche die Dichtigkeit vergrößert, müßte somit z. B. für Eis ($u_s < 0$) eine Herabsetzung, eine, welche sie verkleinert, eine Hebung der Schmelztemperatur bewirken müssen. Jene Erscheinungen, die auf dem „Ballen" von Schnee und Eis beruhen, und die nur zustande kommen, wenn die Temperatur sehr wenig unterhalb 0° Celsius liegt, würden sich dann daraus erklären, daß an den gedrückten Stellen die Dichte genügend steigt, und demgemäß die Schmelztemperatur genügend heruntergeht, um ein Schmelzen zu bewirken, und daß das dem

Druck nicht mehr ausgesetzte Wasser, dank seiner 0° unterschreitenden Temperatur, sofort wieder gefriert und die aneinander liegenden Teile zusammenbäckt.

Daß man auf den schmalen Kufen der Schlittschuhe leichter über die Eisfläche gleitet, als auf den breiten Sohlen, beruht auf dem Schmelzen des Eises durch den vergrößerten Druck und auf der Wirksamkeit des Schmiermittels, das durch das flüssige Wasser geliefert wird.

§ 53. Über den Verlauf der Grenzkurve zwischen den Gebieten des festen und flüssigen Zustandes.

Die Bereiche $a, b, \ldots$ der Phasen in der $p\vartheta$-Ebene umfassen nach § 5 die Zustände, bei denen die Substanz in der betreffenden Phase absolut stabil ist, derart, daß ihre Masse auch bei anfänglicher Verteilung auf andere Phasen vollständig in jene Phase übergeht. In jedem Phasenbereiche können aber andere Phasen relativ stabil sein, — metastabil nach Ostwald — wenn die absolut stabile Phase fehlt. Es kommen hier jederzeit faktisch nur die Phasen unmittelbar benachbarter Gebiete in Betracht. Demgemäß ist auf der Seite (f) der Grenzkurve (s, f) die Phase (s), auf der Seite (s) die Phase (f) metastabil; ersteres entspricht einer verzögerten Schmelzung, letzteres einer verzögerten Erstarrung oder einer Unterkühlung. Namentlich über die letztere Metastabilität liegen zahlreiche Beobachtungen vor, die den Vorgang bis weit in das Gebiet (s) verfolgt haben.

Auf der Grenze (fd) zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase konnte man nach § 47 die Stücke der Potential- und der Volumenflächen, die metastabilen Zuständen entsprechen, als die Anfänge einer stetigen Verbindung der betreffenden Flächen für die beiden Phasen (f) und (d) ansehen, die für Temperaturen unterhalb einer gewissen kritischen $\vartheta_\varkappa$ neben den metastabilen Zuständen ein Bereich labiler Zustände enthielt und die deshalb nicht im ganzen Umfang realisierbar war, die aber oberhalb jenes $\vartheta_\varkappa$ lauter stabile Zustände umfaßte. Es ist die Frage, wie sich diese Verhältnisse auf der Grenze (fs) gestalten, insbesondere, ob von einer bestimmten kritischen Temperatur ab die Unstetigkeit der Zustandsänderung verschwindet.

Gewisse Erscheinungen sprechen nun allerdings für die Existenz eines kritischen Punktes auf der Kurve (fs), welche letztere in demselben dann zugleich eine Begrenzung findet. Zahlreiche normale Körper, z. B. Wachs, Glas, zeigen schon unter Atmosphärendruck keine Unstetigkeit der Zustandsänderung bei gesteigerter Temperatur; sie erweichen allmählich, und es liegt sehr nahe, anzunehmen, daß diese stetige Umwandlung daher rührt, daß der kritische Druck für diese Körper kleiner, als eine Atmosphäre, vielleicht negativ ist, daß also die genannten Beobachtungen oberhalb des kritischen Druckes angestellt werden. Die Tatsache, daß alle jene Körper Gemenge sind, spricht zunächst nicht gegen diese Auffassung, sowie nur die Phasen (f) und (s) unzweifelhaft dieselbe Zusammensetzung besitzen, es sich also faktisch um zwei Zustände desselben Körpers handelt.

Bei den chemisch einfachen Stoffen liegt die Sache wesentlich anders; ihre festen Phasen sind der Regel nach Kristalle, und hier sind Andeutungen eines stetigen Überganges anscheinend nicht beobachtet worden; die Überlegung, daß die Teilchen einer Flüssigkeit nach Verteilung und Lage ungeordnet, die eines Kristalles geordnet sind, macht einen solchen auch von vornherein mehr als unwahrscheinlich. Ist aber ein stetiger Übergang aus der flüssigen (f) in die kristallinisch-feste Phase (s) nicht möglich, so muß die Grenzkurve (fs) entweder in das Unendliche verlaufen, oder aber, eventuell mit anderen Grenzkurven zusammen, das Gebiet (s) zu einem im Endlichen ringsum begrenzten machen.

Handelt es sich nur um drei Phasen (f), (s), (d), so ist eine wichtige Möglichkeit[1]) für letzteres dadurch gegeben, daß die Grenzkurven (fs) und (sd) zwei Schnittpunkte haben, also zwei Tripelpunkte (fsd) existieren. Man kann diesen Verlauf als den allgemeinen auffassen und andere Fälle daraus, wie sich zeigen wird, durch einen Grenzübergang gewinnen.

Fig. 27 auf S. 161 stellt den genannten Fall eines im Endlichen ringsum durch die Kurven (sd) und (sf) begrenzten Gebietes (s) fester Phase dar; π_1 und π_2 sind die beiden Tripelpunkte. Da unter den bisher zugänglichen Umständen die

[1]) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 92 u. f.

flüssige Phase bei der höheren Temperatur stabil ist, so ist der obere Zweig der Grenzkurve (fs) die gewöhnliche Schmelzkurve, der Punkt π_1 der gewöhnliche Tripelpunkt. Für normale Körper steigt die Schmelzkurve in der Nähe des Tripelpunktes π_1 von links nach rechts; die Figur setzt somit einen normalen Körper voraus. Bei anormalen würde das Maximum der Schmelztemperatur ϑ_α fehlen, die Kurve also sogleich von π_1 aus fallend verlaufen. In β erreicht der Schmelzdruck ein Maximum p_β; bei größeren Drucken kann nur die flüssige Phase bestehen. In γ wird die Schmelztemperatur ein Minimum ϑ_γ; unterhalb desselben ist gleichfalls nur die flüssige Phase stabil.

Auf einem Wege, der rechts das Gebiet (s) umgeht, kann man im Gebiet (f) von einem Zustand p, ϑ_1 zu einem p, ϑ_2 mit demselben Druck und niedrigerer Temperatur gelangen. Man darf vermuten, daß der letztere einem amorphen Vorkommen von (nahezu) fester Konstitution entsprechen würde, in welches das flüssige stetig überzugehen vermag.

Ein spezieller extremer Fall würde der sein, daß der zweite Tripelpunkt π_2 jenseits der p- oder ϑ-Achse läge, also als unzugänglich gelten müßte; hier wäre das Gebiet (s) dann praktisch begrenzt durch die Kurven (sd), (sf) und die dem Nullpunkt benachbarten Teile der Koordinatenachsen. Dabei könnte immer noch die Stelle β maximalen Schmelzpunktes in dem zugänglichen Gebiet liegen; ist dies nicht der Fall, so gibt es auch nicht zwei verschiedene Schmelzungen bei gleichem Druck (Fig. 28). Rückt endlich der Schnittpunkt der Grenzkurve (fs) mit der p-Achse ins Unendliche, so entsteht der Verlauf, der oben als erster genannt ist.

Zieht man die Formel

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta u_s}{\lambda_s}$$

heran, so ergibt sich, daß die Stellen α und γ verschwindendem u_s, die Stelle β verschwindendem λ_s entspricht; nimmt man an, daß in π_1 sowohl u_s als λ_s positiv sind, also der Körper ein normaler ist, so würde

$$\text{auf } \pi_1\alpha \quad u_s > 0, \quad \lambda_s > 0,$$
$$\text{auf } \alpha\beta \quad u_s < 0, \quad \lambda_s > 0,$$

$$\text{auf } \beta\gamma \quad u_s < 0, \quad \lambda_s < 0,$$
$$\text{auf } \gamma\pi_2 \quad u_s > 0, \quad \lambda_s < 0,$$

sein müssen.

Zwingende Beweise für die vorstehend geschilderte Auffassungsweise fehlen noch; der Zweig $\alpha\beta\gamma\pi_2$ der Grenzkurve ist zum größten Teil der Beobachtung bisher nicht zugänglich.

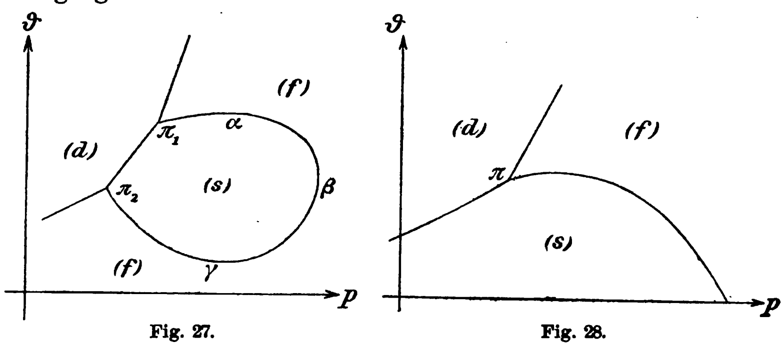


Fig. 27. Fig. 28.

Für die Auffassung kann man vorläufig geltend machen, daß die Untersuchung einer Reihe von normalen Körpern, die sich allerdings wegen der Höhe des Druckes p_α fast nur auf das Bereich $\pi_1\alpha$ erstreckt, eine schnellere Abnahme von u_0, eine langsamere von λ_0 längs der Grenzkurve ergeben haben. Der Fall nur einer festen Phase scheint übrigens kaum vorzukommen; sind mehrere (s), (s'), (s'') vorhanden, so wird das Gebiet (s) außer den Kurven (sd) und (sf) auch Kurven (ss'), (ss'') zu seinen Grenzen haben.

§ 54. Überblick über das ganze Gebiet dreier Aggregatzustände.

Zum Beschluß der Untersuchung über die drei Aggregatzustände wollen wir unter Benutzung der in den letzten Paragraphen abgeleiteten Resultate die Phasen- und Übergangsgebiete in einer $v\vartheta$-Ebene sowohl für normale, als für anormale Körper darstellen. Wenn man in die so erhaltenen linken Fig. 29 u. 30, wie in Fig. 14 u. 15 auf S. 71, außer den Grenzkurven auch die Isopiesten einträgt, welche auf der von der Seite der p-Achse betrach-

teten Volumenfläche Höhenlinien darstellen, so kann man dieselben zugleich zur Veranschaulichung der v-Fläche benutzen. Demselben Zwecke dienen die je rechts daneben gestellten Figuren der Grenzkurven in der $p\vartheta$-Ebene, die nach S. 20 als Projektionen der cylindrischen Teile der Volumenflächen zu betrachten sind.

Die Bezeichnung der Gebiete ist dieselbe wie bisher; die drei Übergangsgebiete $(s+f)$, $(f+d)$, $(d+s)$ in der $v\vartheta$-Ebene hängen in der Grenzgeraden, die dem dreifachen Punkte π in der $p\vartheta$-Ebene entspricht, zusammen. Das Gebiet $(f+d)$ schließt sich nach oben hin in dem kritischen Punkte; der Abschluß des Gebietes $(f+s)$ ist als unsicher nicht eingezeichnet.

Um die Bedeutung der Darstellung recht allseitig zu erfassen, ist es nützlich, an ihrer Hand die Zustandsänderungen zu verfolgen, die ein Quantum der Substanz, für welche die Kurven Gültigkeit haben, durchläuft, wenn es bei konstantem Volumen erwärmt wird. Man mag etwa an ein bekanntes Vorlesungsexperiment denken, bei dem ein Quantum schwefeliger Säure (SO_2) in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird; doch möge auch eine Abkühlung bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes in Betracht gezogen werden. Die bei dem genannten Experiment mitwirkende Schwere wollen wir uns auf so geringe Stärke reduziert denken, daß sie nur eben die verschieden dichten Phasen in dem Rohre gesondert übereinander schichtet. Da schwefelige Säure ein normaler Körper ist, so ist an Fig. 29 anzuknüpfen.

Der durch die vertikale Gerade 1 angedeutete Verlauf setzt ein Gemenge von Dampf und fester Substanz voraus, in dem bei den niedrigsten Temperaturen die Masse des Dampfes weit überwiegt. Die feste Phase geht hier durch Erwärmung direkt und vollständig in Dampf über.

Die Gerade 2 verlangt bei den niedrigsten Temperaturen eine größere Menge fester Substanz. Durch Erwärmung verdampft anfangs ein Teil der letzteren; der Rest schmilzt (unter teilweiser Kondensation des Dampfes nach S. 77) beim Passieren der Grenzgeraden, und weiterhin findet die vollständige Verdampfung aus dem flüssigen Zustande statt.

Bei noch größerer Masse fester Substanz gewinnt die Gerade 3 Bedeutung. Das Schmelzen verläuft wie in dem

vorigen Falle, aber der Moment der vollständigen Verdampfung tritt im kritischen Punkte ein; daher nimmt das flüssige Quantum nicht allmählich bis auf Null ab, sondern während eine endliche Menge bestehen bleibt, vermindert sich allmählich der Wesensunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf; die Grenze zwischen beiden verschwindet schließlich, und das Produkt kann beliebig als flüssig oder als dampfförmig bezeichnet werden.

Für noch weiter gesteigerte Masse fester Substanz gilt die Gerade 4. Hier vermindert sich beim Erwärmen in dem Gebiete $(f+d)$ die Dampfmenge, da die sich stark

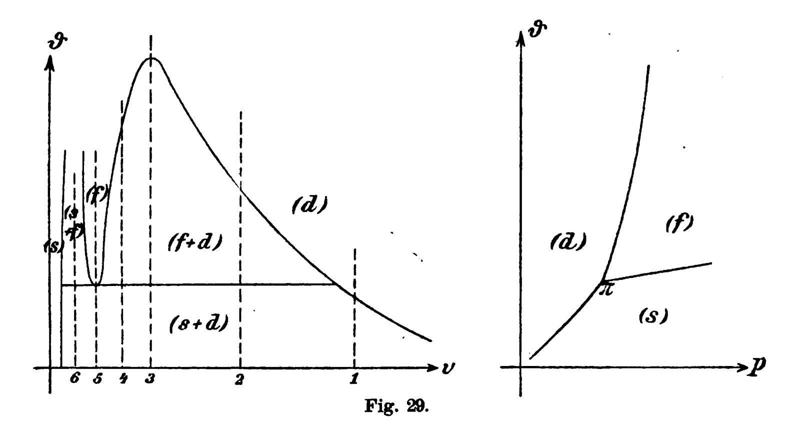


Fig. 29.

ausdehnende Flüssigkeit mehr und mehr Raum beansprucht; die oben Grenzlinie wird dadurch passiert, daß die Flüssigkeit den ganzen Raum erfüllt.

Eine weitere Steigerung der Masse der festen Substanz führt zur Geraden 5. Hier wird beim Passieren der Grenzgeraden gleichzeitig der ganze feste und der ganze dampfförmige Teil flüssig, und dieser homogene Zustand bleibt bei weiterer Erwärmung erhalten.

Ist endlich der Raum bei tiefen Temperaturen nahezu vollständig mit fester Substanz erfüllt, so bleibt, wie die Gerade 6 erkennen läßt, beim Passieren der Grenzgeraden und begleitender Verflüssigung ein fester Rest.

Für einen anormalen Körper wie Wasser gelten die Figuren 30, und es ergeben die Geraden 1 bis 4 denselben

Verlauf der Zustände, der oben geschildert ist. Die Gerade 5 setzt voraus, daß der Raum bei den tiefsten Temperaturen vollständig mit fester, die Gerade 6, daß er zum Teil mit flüssiger, zum Teil mit fester Substanz erfüllt ist. In beiden Fällen tritt beim Passieren der Grenzgeraden Schmelzung, verbunden mit teilweiser Verdampfung, ein.

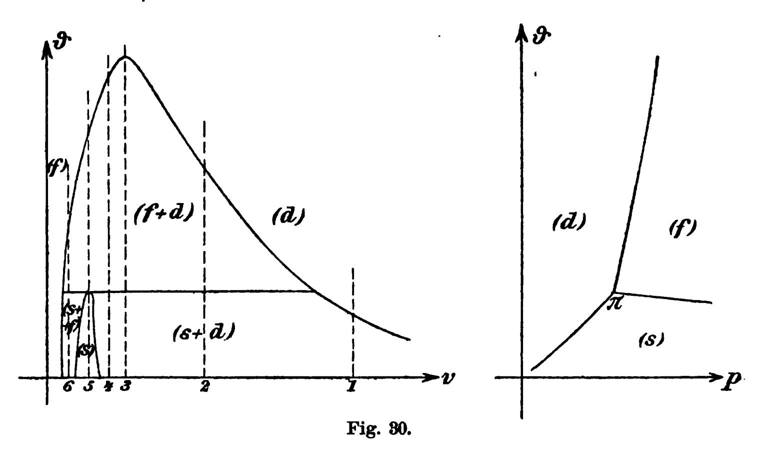


Fig. 30.

Die vorstehend besprochenen Umwandlungen bei konstantem Volumen sind natürlich keineswegs die einzigen, welche Interesse bieten; Zustandsänderungen bei konstantem Druck oder bei konstanter Temperatur haben ganz analoge Bedeutung. Doch ist ihre Verfolgung so einfach, daß angesichts des beschränkten Raumes auf deren Auseinandersetzung verzichtet werden kann. Einiges hierher Gehörige findet sich übrigens bereits in § 22.

§ 55. Mehrere koexistierende feste Phasen.

Fälle des Gleichgewichts zwischen zwei flüssigen Phasen, die sich als Zustände nur einer Komponente auffassen ließen, sind — abgesehen von einem unten zu besprechenden noch nicht vollständig aufgeklärtem Falle — bisher wohl nicht bekannt. Um so zahlreicher aber sind die aufgefundenen Beispiele des Gleichgewichts zwischen mehreren festen Phasen, die der Regel nach sämtlich kristallinische Natur besitzen.

Die ersten Beobachtungen der Umwandlung einer festen Modifikation in eine andere sind sehr alt; Mitscherlich[1]) beobachtete die Erscheinung beim Schwefel und bei Quecksilberjodid ($Hg\,J_2$). Aber nicht alle derartigen Umwandlungen führen bei zugänglichen Werten von Druck und Temperatur zu einem Gleichgewicht und lassen sich demgemäß in dem einen oder in dem anderen Sinne leiten; viele von ihnen verlaufen unter den zugänglichen Umständen stets und vollständig in einem Sinne. In dem letzteren Falle ist also die eine Phase notwendig metastabil; indessen vollziehen sich die Umwandlungen der festen Phasen häufig so außerordentlich träge, daß die metastabilen sich praktisch von stabilen kaum unterscheiden.

Da die Gleichgewichtskurven nach § 4 die Grenzlinien der Phasenbereiche in der $p\vartheta$-Ebene darstellen und durch die Schnittlinien der Potentialflächen der betreffenden Phasen definiert sind, so müssen wir in diesen Fällen annehmen, daß, wenn überhaupt für die eine, als metastabil erkannte Phase ein Bereich stabilen Gleichgewichtes vorhanden ist, dasselbe in einem bisher unzugänglichen Gebiete der $p\vartheta$-Ebene liegt. Die Potentialfläche jener Phase, die in dem stabilen Gebiet die tiefste Lage besitzt, erstreckt sich dann also weit in die zugänglichen Bereiche hinein und liegt in denselben oberhalb der Potentialfläche der dort stabilen Phase. Ein Beispiel eines solchen Phasenpaares liefern die zwei Modifikationen von kohlensaurem Kalk, die als Arragonit und Kalkspat bezeichnet werden; Arragonit gilt als die metastabile Phase, die Umwandlungsgeschwindigkeit ist bei nicht allzu hohen Temperaturen minimal.

Für die Umwandlungswärme einer metastabilen in eine stabile Modifikation kommt wiederum Formel (20) in Betracht. Im übrigen bieten diese Vorgänge der Theorie wenig Angriffspunkte.

Auf die Phasenpaare, die nebeneinander im stabilen Gleichgewicht verharren, sind dagegen alle allgemeinen Sätze, die wir abgeleitet haben, ohne weiteres anwendbar. Die fundamentale Gleichgewichtsbedingung ist die Gleichheit der beiden Potentiale; für die Volumen- und Entropieänderung

[1]) Mitscherlich, Berl. Acad. Abh. a. d. J. 1822 u. 1823, phys. Kl., S. 43; Pogg. Ann. Bd. 28, S. 116, 1833.

beim Übergang gelten die Gesetze (18), woraus die Formel (24) zwischen den Änderungen von Umwandlungsdruck und -temperatur gemäß S. 31 folgt. Die letztere Beziehung ist durch eine Anzahl von Untersuchungen als mit der Erfahrung in bestem Einklang erwiesen worden.[1])

Die Untersuchung der Konfiguration der einzelnen Phasengebiete ist noch wenig gefördert; am genauesten bekannt sind wegen der relativen Leichtigkeit ihrer Beobachtung die Grenzkurven, die von dem Dampfgebiet ausgehen und an dessen Grenze dreifache Punkte veranlassen. Ein Beispiel für den in Fig. 31 schematisch dargestellten Verlauf bietet Schwefel[2]), bei dem s_1 der monoklinen, s_2 der rhombischen Phase entspricht. Ebendahin würden auch diejenigen Körper gehören, die nach O. Lehmanns[3]) Auffassung eine kristallinische Phase von so ungemein kleiner Kohäsion bilden, daß sie Deformationen ebenso leicht gestattet, wie eine Flüssigkeit, — falls es sich hier nicht etwa um eine durch Entmischung von zwei Bestandteilen entstandene Emulsion handelt.[4]) Bei diesen Körpern wäre dann in Fig 31 s_1 die flüssige, s_2 die feste kristallinische Phase.

Außer den dreifachen Punkten π_1 und π_2 zwischen den drei stabilen Phasen (s_1), (f), (d) und (s_1), (s_2), (d) ist in dem in Fig. 31 dargestellten Falle offenbar noch ein dritter π_3 möglich, wenn die Grenzkurven $(s_1 s_2)$ und $(s_1 f)$ sich schneiden; in diesem Punkte sind dann die Phasen (s_1), (s_2), (f) im Gleichgewicht. Für dies Verhalten bietet wiederum Schwefel ein Beispiel.

Bei der Trägheit der Umwandlungen metastabiler fester Phasen lassen sich mitunter auch die Grenzkurven zwischen solchen Phasen relativ leicht realisieren. Fig. 32 veranschaulicht schematisch die Fortsetzung der Phasengebiete (d), (f), (s_2) für metastabile Zustände in das Gebiet (s_1) hinein und die hierbei auftretenden (punktiert eingezeichneten) Grenzkurven, die sich in einem vierten Tripelpunkt π_4 schneiden. Die

---

[1]) Z. B. Cohen und van Eyk, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 30, S. 601, 1899, für graues und weißes Zinn.

[2]) Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 2, S. 475, 1888.

[3]) O. Lehmann, Zusammenfassung Ann. d. Phys., Bd. 2, S. 649, 1900.

[4]) Tammann. Wied. Ann. Bd. 62, S. 284, 1897; Ann. d. Phys., Bd. 4, S. 524, 1901.

Kurve $\pi_4\ \pi_3$ stellt bei Schwefel die Schmelzkurve der metastabilen rhombischen Phase dar; sie ist von Tammann[1]) in ihrer ganzen Ausdehnung realisiert worden, und ihre Kombination mit der Kurve $\pi_2\ \pi_3$ der Umwandlung des rhombischen in monoklinen Schwefel hat die Bestimmung des Tripelpunktes π_3 ermöglicht.

Einen anderen interessanten Typus liefert nach Tammanns[2]) ausführlicher Untersuchung die Substanz H_2O (Wasser, Eis). Hier ist das Vorkommen von drei festen Phasen (s_1), (s_2), (s_3) nachgewiesen, von denen s_1 das gewöhnliche Eis darstellen möge. Bezüglich der Stabilitätsbereiche

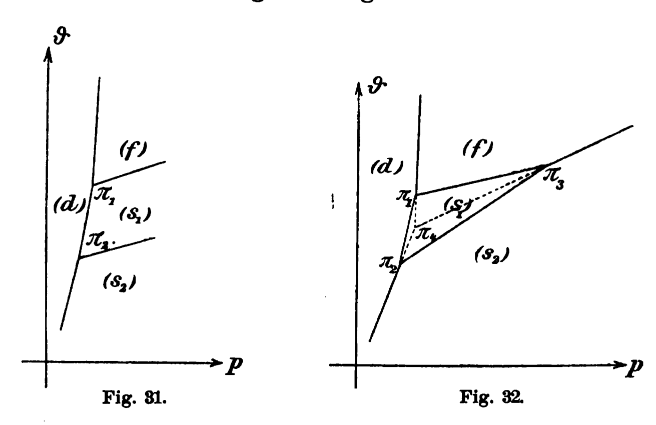


Fig. 31. Fig. 32.

der zwei neuen Eisarten (s_2) und (s_3) scheint vollständige Klarheit noch nicht geschaffen zu sein (s. Fig. 33).

Sicher festgestellt ist die Stabilität von (d), (f) und (s_1) in der Umgebung des früher einzig bekannten Tripelpunktes π_1 und die daran sich schließende Grenzkurve zwischen den beiden stabilen Phasen (f) und (s_1). Weiter sind Grenzkurven $\pi_2\,\alpha$ zwischen (f) und (s_3), $\pi_3\,\beta$ zwischen (f) und (s_2), $\pi_2\,\gamma$ zwischen (s_1) und (s_3), $\pi_3\,\delta$ zwischen (s_1) und (s_2) beobachtet; da aber die Eisarten (s_2) und (s_3) nicht koexistierend hergestellt werden konnten, so war nicht zu entscheiden, welche von ihnen in jedem Bereich die stabile, welche die metastabile war.

[1]) Tammann, Ann. d. Phys., Bd. 3, S. 178, 1900.
[2]) Tammann, Ann. d. Phys., Bd. 2, S. 1, 1900.

Jedenfalls lehrt die Betrachtung der Potentialflächen in der § 4 erörterten Weise folgendes (Fig. 34). In dem Stabilitätsbereich einer Phase (*a*) ist deren Potentialfläche die tiefste; folgen nun in irgend einer Richtung zwei Grenzkurven (*ab*) und (*ac*) aufeinander, so muß die Potentialfläche der Phase (*b*) tiefer liegen, als die der Phase (*c*), also (*b*) stabil, (*c*) metastabil sein.

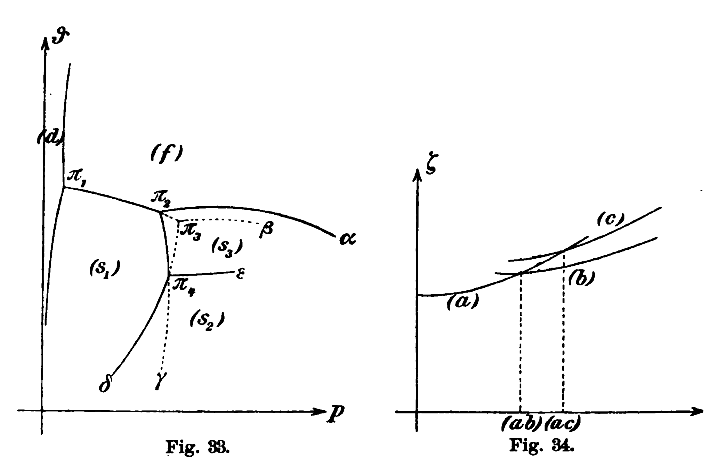


Fig. 33. Fig. 34.

Nach dieser Regel müßte nächst den Kurven $\pi_2\alpha$ und $\pi_2\ \pi_4$ die Phase (s_3), nächst der Kurve $\pi_4\delta$ die Phase (s_2) stabil sein, und es würde die Notwendigkeit einer Grenzkurve von dem Charakter von $\pi_4\varepsilon$ zwischen den stabilen Phasen (s_2) und (s_3) folgen, deren bisheriges Fehlen freilich eine Schwierigkeit bildet.

π_1, π_2, π_4 wären also Tripelpunkte für drei stabile, π_3 wäre ein Tripelpunkt für drei metastabile Phasen.

In dieser Weise wird man wohl vorläufig die Beobachtungsresultate deuten müssen;[1]) natürlich kann die Auffindung neuer Phasen oder neuer Grenzkurven das Bild verändern.

---

[1]) Roozeboom, die homogenen Gleichgewichte usf. S. 200.

II. Kapitel.

Mehrere Komponenten.

I. Abschnitt.

Die allgemeine Theorie für zwei Komponenten.

---

§ 56. Allgemeines über die Potentiale der Komponenten binärer Mischungen.

Mit wachsender Anzahl der unabhängigen Bestandteile — der sogenannten Komponenten des Systems — komplizieren sich die Verhältnisse sehr schnell. Daher wollen wir allgemeineren Betrachtungen außer dem im vorigen Kapitel absolvierten einfachsten Falle nur einer Komponente nunmehr auch den zweier Komponenten vorausschicken.

Derselbe ist dadurch charakterisiert, daß in einer beliebigen Anzahl fester und flüssiger Verbindungen sowie einer gasförmigen Verbindung zwei Substanzen nebeneinander auftreten, derart, daß jede dieser sogenannten Phasen diese beiden Bestandteile in stetig variierbarem Mischungsverhältnis enthält. Ein Beispiel gibt das Gemisch zweier chemisch nicht aufeinander einwirkenden, ineinander lösbaren Flüssigkeiten, die gemeinsam verdampfen und ausfrieren, aber in der festen, wie in der dampfförmigen Phase im allgemeinen ein anderes Mischungsverhältnis besitzen, als in der flüssigen.

Dabei tritt nicht selten der Fall ein, daß eine Komponente in einer oder mehreren Phasen nur in unmerklicher

Menge auftritt, wie z. B., wenn es sich um die wässerige Lösung eines Salzes handelt, das weder in den Dampf, noch in das Eis eingeht, während umgekehrt das auskristallisierte Salz kein Wasser enthält. Es ist im allgemeinen bequem, diese Fälle nicht als besondere zu behandeln, sondern das Vorkommen jeder Komponente in jeder Phase vorauszusetzen, wobei dann unbenommen bleibt, die Masse der einzelnen beliebig klein anzunehmen. Diese Auffassung läßt sich, wie unten zu zeigen, auch ganz direkt begründen.

Wie im vorigen Kapitel können wir auch jetzt das Gesamtpotential Z in der Form einer Summe der Potentiale $Z^{(i)}$ der verschiedenen räumlich getrennten Phasen ansetzen, wo nun aber jedes $Z^{(i)}$ außer von p und ϑ noch von den Massen der beiden Komponenten in der betreffenden Phase abhängt, die wir mit $m_1^{(i)}$ und $m_2^{(i)}$ bezeichnen.

Dabei hat jedes $Z^{(i)}$ nach seiner Definition durch

$$E^{(i)} + pV^{(i)} + \vartheta H^{(i)}$$

die Eigenschaft, bei proportionaler Vermehrung der Massen beider Bestandteile proportional zuzunehmen; denn eben dies gilt von $E^{(i)}$, $V^{(i)}$, $H^{(i)}$.

Hieraus folgt, daß $Z^{(i)}$ eine homogene Funktion ersten Grades ist, d. h. geschrieben werden kann

$$Z^{(i)} = m_1^{(i)} \zeta_1^{(i)} + m_2^{(i)} \zeta_2^{(i)}, \tag{1}$$

wo nun jedes $\zeta_h^{(i)}$, das Potential der Komponente (h) in der Phase (i), außer von p und ϑ nur noch von dem betreffenden Mischungsverhältnis $m_1^{(i)}/m_2^{(i)} = q^{(i)}$ abhängt.

Eine solche Darstellung ist auf unendlich viele Weisen möglich; z. B. stellt

$$Z^{(i)} = m_1^{(i)} (\zeta_1^{(i)} - k\zeta_2^{(i)}) + m_2^{(i)} (1 + kq^{(i)}) \zeta_2^{(i)},$$

unter k eine beliebige Funktion von p, ϑ und $q^{(i)}$ verstanden, eine Schar anderer Zerlegungen von gleichen Eigenschaften dar.

Wir wählen unter allen möglichen diejenige spezielle, die definiert ist durch die Beziehung, daß neben (1) auch gilt

$$d_{p\vartheta} Z^{(i)} = \zeta_1^{(i)} dm_1^{(i)} + \zeta_2^{(i)} dm_2^{(i)}; \tag{2}$$

es ist dann

$$\zeta_1^{(i)} = \frac{\partial Z^{(i)}}{\partial m_1^{(i)}}, \quad \zeta_2^{(i)} = \frac{\partial Z^{(i)}}{\partial m_2^{(i)}}, \tag{3}$$

also auch

$$\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial m_2^{(i)}} = \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial m_1^{(i)}}. \tag{4}$$

Die $\zeta_h^{(i)}$ enthalten nur das Verhältnis der Massen $m_1^{(i)}$ und $m_2^{(i)}$ der beiden Komponenten, und man drückt dies passend auch in den vorstehenden Formeln aus. Je nach Bequemlichkeit rechnet man dabei entweder mit dem Mischungsverhältnis

$$q^{(i)} = m_1^{(i)}/m_2^{(i)} \tag{5}$$

oder mit den Konzentrationen $c_1^{(i)}$ und $c_2^{(i)}$ der beiden Komponenten, die definiert sind durch

$$c_1^{(i)} = m_1^{(i)}/(m_1^{(i)} + m_2^{(i)}), \quad c_2^{(i)} = m_2^{(i)}/(m_1^{(i)} + m_2^{(i)}), \quad c_1^{(i)} + c_2^{(i)} = 1. \tag{6}$$

Hieraus folgen die Beziehungen

$$c_1^{(i)} = q^{(i)}/(1 + q^{(i)}), \quad c_2^{(i)} = 1/(1 + q^{(i)}), \quad q^{(i)} = c_1^{(i)}/c_2^{(i)}. \tag{7}$$

In einzelnen Fällen ist es vorteilhaft, neben $q^{(i)}$ auch $1/q^{(i)} = m_2^{(i)}/m_1^{(i)} = r^{(i)}$ einzuführen.

Formel (4) lautet in diesen Größen

$$q^{(i)} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial q^{(i)}} + \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial q^{(i)}} = 0 \quad \text{resp.} \quad c_1^{(i)} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial c_1^{(i)}} = c_2^{(i)} \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial c_2^{(i)}}, \tag{8}$$

und wenn man setzt

$$Z^{(i)} = (m_1^{(i)} + m_2^{(i)})\, \zeta^{(i)}, \tag{9}$$

wo $\zeta^{(i)}$ nun das spezifische Potential der Phase (i) darstellt, so gilt, wie leicht nachweisbar,

$$\begin{aligned} \zeta_1^{(i)} &= \zeta^{(i)} + (1 + q^{(i)}) \frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial q^{(i)}} = \zeta^{(i)} - c_2^{(i)} \frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial c_2^{(i)}} \\ \zeta_2^{(i)} &= \zeta^{(i)} - q^{(i)} (1 + q^{(i)}) \frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial q^{(i)}} = \zeta^{(i)} - c_1^{(i)} \frac{\partial \zeta^{(i)}}{\partial c_1^{(i)}}. \end{aligned} \tag{10}$$

In allen diesen Formeln sind natürlich die Differentialquotienten nach $c_2^{(i)}$ mit den negativen nach $c_1^{(i)}$ genommenen identisch. —

Bei zwei Phasen, die wir, wie oben, mit (a) und (b) bezeichnen, kommen auch zwei Mischungsverhältnisse $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ in Betracht, die miteinander durch die Gesamtmassen M_1 und M_2 beider Komponenten verknüpft sind. Aus den Formeln

$q^{(a)} = m_1^{(a)}/m_2^{(a)}$, $q^{(b)} = m_1^{(b)}/m_2^{(b)}$, $M_1 = m_1^{(a)} + m_1^{(b)}$, $M_2 = m_2^{(a)} + m_2^{(b)}$ folgt leicht bei gegebenem M_1 und M_2, wenn man $m_1^{(a)}$ und $m_2^{(a)}$ als die Unabhängigen betrachtet,

$$(11)\quad m_2^{(a)}\delta q^{(a)} = \delta m_1^{(a)} - q^{(a)}\delta m_2^{(a)}, \quad m_2^{(b)}\delta q^{(b)} = -\delta m_1^{(a)} + q^{(b)}\delta m_2^{(a)}.$$

Hieraus ergeben sich einige einfache Sätze über die bei gegebenen M_1, M_2 überhaupt möglichen Variationen $\delta q^{(a)}$ und $\delta q^{(b)}$. Zunächst erkennt man sogleich folgendes.

Ist $q^{(a)} = q^{(b)}$, haben also beide Phasen das gleiche Mischungsverhältnis, so gilt $m_2^{(a)}\delta q^{(a)} + m_2^{(b)}\delta q^{(b)} = 0$; hier haben also $\delta q^{(a)}$ und $\delta q^{(b)}$ stets entgegengesetztes Vorzeichen.

Im übrigen hängt das Vorzeichen der Variationen $\delta q^{(a)}$ und $\delta q^{(b)}$ von den Variationen der Unabhängigen $m_1^{(a)}$ und $m_2^{(a)}$ ab. Soll die Beziehung bestehen

$$m_2^{(a)}\delta q^{(a)} = \pi m_2^{(b)}\delta q^{(b)},$$

wobei π eine beliebige positive oder negative Größe bezeichnet, so muß nach (11) gelten

$$(1+\pi)\,\delta m_1^{(a)} = (q^{(a)} + \pi q^{(b)})\,\delta m_2^{(a)}.$$

Man kann also durch geeignete Inkremente $\delta m_1^{(a)}$ und $\delta m_2^{(a)}$ jedes Verhältnis π bewirken, insbesondere läßt sich bei jedem $q^{(a)}$, das von $q^{(b)}$ verschieden ist, dem $\delta q^{(a)}$ nach Belieben das gleiche oder auch das entgegengesetzte Vorzeichen von $\delta q^{(b)}$ geben.

§ 57. Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen.

Ein System von zwei Komponenten in mehreren Phasen ist nach S. 5 bei gegebenen p und ϑ in demjenigen Zustand im stabilen Gleichgewicht, in dem das Gesamtpotential

$$(12)\quad Z = \sum_i Z^{(i)} = \sum_i (m_1^{(i)}\zeta_1^{(i)} + m_2^{(i)}\zeta_2^{(i)}),$$

die Summe über alle Phasen erstreckt, durch die $m_k^{(i)}$ zu einem Minimum gemacht wird, während die Gesamtmassen beider Komponenten

$$(13)\quad \sum_i m_1^{(i)} = M_1, \quad \sum_i m_2^{(i)} = M_2$$

vorgeschrieben sind.

Dies führt nach S. 26 auf die Gleichung

$$\sum_i [(\zeta_1^{(i)} + A_1)\, \delta m_1^{(i)} + (\zeta_2^{(i)} + A_2)\, \delta m_2^{(i)}] = 0\,,$$

wobei A_1, A_2, wie A in § 8, zunächst unbestimmte Faktoren bezeichnen.

Kann man alle $\delta m_h^{(i)}$ willkürlich lassen, so liefert dies

$$\zeta_1^{(i)} + A_1 = 0\,, \quad \zeta_2^{(i)} + A_2 = 0\,;$$

falls n Phasen da sind, lauten hiernach die Gleichgewichtsbedingungen:

$$(14) \qquad \begin{aligned} \zeta_1^{(1)} &= \zeta_1^{(2)} = \ldots = \zeta_1^{(n)}\,, \\ \zeta_2^{(1)} &= \zeta_2^{(2)} = \ldots = \zeta_2^{(n)}\,. \end{aligned}$$

In diesen $2(n-1)$ Gleichungen sind $n+2$ Variabeln enthalten, nämlich p, ϑ und die n Mischungsverhältnisse $q^{(i)}$. Die Gleichungen können im allgemeinen nur dann befriedigt werden, wenn ihre Anzahl die der Variabeln nicht übersteigt, d. h., wenn

$$2(n-1) \leqq n+2$$

oder aber

$$n \leqq 4$$

ist. Damit den Bedingungen genügt werde, müssen daher im allgemeinen einige der $m_h^{(i)}$ nicht variabel sein, was in praxi nur dann stattfindet, wenn die betreffenden Phasen im System überhaupt nicht vorkommen. Wir gehen auf die hierbei sich bietenden Fälle unten ein.

Um zu entscheiden, unter welchen Umständen das Gleichgewicht stabil ist, bilden wir die zweite Variation von Z, für die sich nach (2) zunächst findet

$$\delta^2 Z = \sum_i \left[\left(\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial m_1^{(i)}}\, \delta m_1^{(i)} + \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial m_2^{(i)}}\, \delta m_2^{(i)} \right) \delta m_1^{(i)} \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial m_1^{(i)}}\, \delta m_1^{(i)} + \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial m_2^{(i)}}\, \delta m_2^{(i)} \right) \delta m_2^{(i)} \right].$$

Nun ist aber, da die $\zeta_h^{(i)}$ die Massen nur in den Quotienten $m_1^{(i)}/m_2^{(i)} = q^{(i)}$ enthalten,

$$\frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial m_1^{(i)}} = \frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial q^{(i)}} \frac{1}{m_2^{(i)}}\,, \quad \frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial m_2^{(i)}} = - \frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial q^{(i)}} \frac{q^{(i)}}{m_2^{(i)}}\,,$$

also

$$\delta^2 Z = \sum_i \frac{1}{m_2^{(i)}} \left(\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial q^{(i)}} \delta m_1^{(i)} + \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial q^{(i)}} \delta m_2^{(i)} \right) (\delta m_1^{(i)} - q^{(i)} \delta m_2^{(i)}),$$

oder unter Berücksichtigung von (5) auch

$$\delta^2 Z = \sum_i \frac{1}{m_2^{(i)}} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial q^{(i)}} (\delta m_1^{(i)} - q^{(i)} \delta m_2^{(i)})^2 = \sum_i m_2^{(i)} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial q^{(i)}} (\delta q^{(i)})^2.$$

Damit Z ein Minimum, das Gleichgewicht also stabil sei, muß $\delta^2 Z$ für alle Variationen der Massen negativ sein. Man erkennt, daß die Bedingung hierfür ist

(15) $$\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial q^{(i)}} > 0, \quad \text{also nach (8) auch} \; \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial q^{(i)}} < 0.$$

Wenn wir uns also auf stabile Gleichgewichte beschränken, so ist durch diese Beziehungen für alle $\partial \zeta_1^{(i)} / \partial q^{(i)}$ das positive, für alle $\partial \zeta_2^{(i)} / \partial q^{(i)}$ das negative Vorzeichen vorgeschrieben.

In den Konzentrationen ausgedrückt lauten die letzteren Bedingungen

(16) $$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial c_1^{(i)}} &> 0, & \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial c_2^{(i)}} &> 0, \\ \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial c_2^{(i)}} &< 0, & \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial c_1^{(i)}} &< 0. \end{aligned}$$

§ 58. Zwei koexistierende Phasen.

Der einfachste Fall ist derjenige, wo nur zwei Phasen koexistieren, etwa die Mischung zweier Flüssigkeiten in Koexistenz mit ihrem Dampf; hier ist

(17) $$Z = m_1^{(a)} \zeta_1^{(a)} + m_1^{(b)} \zeta_1^{(b)} + m_2^{(a)} \zeta_2^{(a)} + m_2^{(b)} \zeta_2^{(b)},$$

und die Gleichgewichtsbedingungen lauten

(18) $$\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)}, \quad \zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}.$$

Letztere Formeln enthalten die vier Variabeln p, ϑ, $q^{(a)} = m_1^{(a)} / m_2^{(a)}$, $q^{(b)} = m_1^{(b)} / m_2^{(b)}$, lassen also zwei von ihnen verfügbar; man sagt, das System sei divariant. Der Ausdruck für Z wird nach (17) und (18) zu

(19) $$Z = M_1 \zeta_1^{(a)} + M_2 \zeta_2^{(a)} = M_1 \zeta_1^{(b)} + M_2 \zeta_2^{(b)}.$$

Sind insbesondere p und ϑ vorgeschrieben, so bestimmt sich aus (18) $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$, und hieraus folgen mit Hilfe der Gleichungen (13) die Werte aller vier Massen $m_h^{(i)}$, gemäß den Formeln

$$(20)\quad \begin{aligned} m_1^{(a)} &= \frac{(M_1 - M_2 q^{(b)})\, q^{(a)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, & m_1^{(b)} &= \frac{(-M_1 + M_2 q^{(a)})\, q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \\ m_2^{(a)} &= \frac{M_1 - M_2 q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, & m_2^{(b)} &= \frac{-M_1 + M_2 q^{(a)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}. \end{aligned}$$

Es ist hier also bei gegebenem p und ϑ keinerlei Umsetzung zwischen den beiden Phasen mehr möglich.

Natürlich haben nach der Bedeutung der $m_h^{(i)}$ nur solche Fälle physikalische Bedeutung, in denen diese Formeln positive Werte $m_h^{(i)}$ ergeben; als Bedingung hierfür erhält man die Ungleichung

$$q^{(a)} \gtrless \frac{M_1}{M_2} \gtrless q^{(b)},$$

die, wie leicht nachweisbar, stets erfüllt ist.

Man erkennt, daß der Fall zweier Komponenten in zwei Phasen sehr nahe parallel geht dem einer Komponente in einer Phase; der ganze Zustand ist durch p und ϑ bestimmt, läßt sich also — wiewohl nicht ganz vollständig, da die Variabeln $q^{(a)}$, $q^{(b)}$ dabei nicht Ausdruck finden — durch einen Punkt der $p\vartheta$-Ebene repräsentieren. Trägt man Z als dritte Ordinate auf, so erhält man die Potentialfläche der Phasenkombination (ab).

Im allgemeinen werden bei bestimmten p und ϑ noch andere Phasenpaare koexistieren können, d. h. Gleichungen von der Form (18) erfüllen, und jedem Paar wird ein Potential von der Form (19) und eine Potentialfläche entsprechen. Stabil ist diejenige Kombination, deren Potential unter allen den kleinsten Wert besitzt, deren Potentialfläche also am tiefsten liegt.

Bezeichnet man die Potentiale für die Kombinationen (ab), (bc), (ca) durch $Z^{(ab)}$, $Z^{(bc)}$, $Z^{(ca)}$, so kann man diese Funktionen ebenso behandeln, wie in § 4 u. f. die $\zeta^{(a)}$, $\zeta^{(b)}$, $\zeta^{(c)}\ldots$, d. h., man kann in der $p\vartheta$-Ebene Phasenbereiche abgrenzen, auf deren jedem eine Kombination stabil ist, die anderen nur metastabil sind. Die Grenzkurven zwischen diesen Bereichen, die Projektionen der Schnittkurven der Poten-

tialflächen bestimmen Zustände, wo zwei derartige Kombinationen gleichzeitig stabil sind, ihre Schnittpunkte solche, wo dasselbe von drei Kombinationen gilt. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Ausdrücklich mag darauf hingewiesen werden, daß in den Ausdrücken für die Potentiale zweier derartiger Kombinationen

$$Z^{(ab)} = M_1 \zeta_1^{(a)} + M_2 \zeta_2^{(a)}, \quad Z^{(ca)} = M_1 \zeta_1^{(a)} + M_2 \zeta_2^{(a)},$$

bei gleichen p und ϑ die $\zeta_1^{(a)}$ und $\zeta_2^{(a)}$ im allgemeinen nicht die gleichen sind; denn die $\zeta_h^{(a)}$ hängen von dem Mischungsverhältnis in der Phase (a) ab, und dieses ist ein anderes, wenn die Phase (a) mit (b), als wenn sie mit (c) koexistiert. Nur in dem Falle der gleichzeitigen Koexistenz der Phase a mit den beiden Phasen (b) und (c) werden die $\zeta_h^{(a)}$ in den beiden Potentialen $Z^{(ab)}$ und $Z^{(ca)}$ gleich, und hier gilt dann gemäß dem eben Gesagten auch die Beziehung $Z^{(ab)} = Z^{(ca)}$.

Kommt die Komponente (1) in der Phase (b) nicht vor, so ist $m_1^{(b)}$ und $q^{(b)}$ gleich Null; gilt Analoges von der Komponente (2), so ist $m_2^{(b)} = 0$ und $q^{(b)} = \infty$. Im ersten Falle verliert die e r s t e, im letzten die z w e i t e Bedingung (18) ihre Bedeutung; die Verhältnisse bleiben aber im übrigen ersichtlich ungeändert. Analoges findet statt, wenn die Phase (a) nur die eine Komponente enthält.

Da in den genannten Fällen eines verschwindenden $m_h^{(i)}$ die Anzahl der Variablen von vier auf drei reduziert ist, so lassen sich die dabei vorliegenden Verhältnisse geometrisch veranschaulichen. Enthält die Phase (b) die Komponente (2) nicht, so bleibt von (18) nur die Bedingung

$$\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)}$$

übrig. Hierin enthält $\zeta_1^{(a)}$ die Variabeln p, ϑ und $q^{(a)}$, das jetzt als q bezeichnet werden möge, $\zeta_1^{(b)}$ nur p und ϑ. Die Gleichung $\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)}$ bestimmt also eine Oberfläche in einem $p\vartheta q$-Koordinatensystem, auf der die Gleichgewichtszustände liegen.

Ist die Oberfläche nicht reell, d. h., gehören keinem Wertpaar p, ϑ reelle positive Werte q zu, so ist das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen unmöglich, und es wird die ganze Masse der Komponente (1) in die Phase (a) eintreten; dies ist z. B. der Fall, wenn die Komponenten in

jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeiten sind, und die eine Phase durch eine beliebige Mischung von ihnen, die andere durch eine der beiden ungemischten Flüssigkeiten gegeben ist.

Ist die Oberfläche reell, gehört also zu einem Wertbereich von p und ϑ allenthalben ein reelles positives q, dann findet in diesem Bereich Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen statt.

Dies gilt u. a., wenn neben einem Gemisch von zwei nicht in allen Verhältnissen ineinander lösbaren Flüssigkeiten ein Überschuß der einen von ihnen oder neben einer Salzlösung reines Salz oder reiner Wasserdampf vorhanden ist.

Von hier aus lassen sich nun auch die beiden allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen (18) anschaulicher machen. Sie enthalten vier Variable p, ϑ, $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, stellen also ein Gebilde von 2 Dimensionen in einem vierdimensionalen Raum dar. Ist dasselbe innerhalb positiver Werte $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ reell, so ist Gleichgewicht erreichbar; ist dasselbe imaginär, so findet eine Umwandlung in der Richtung abnehmenden Gesamtpotentials Z statt.

§ 59. Umwandlungen innerhalb des Gleichgewichtsbereiches.

Die Gleichungen (18) können in dem Bereich ihrer Gültigkeit differentiiert werden, wodurch man erhält

$$
(21) \qquad
\begin{aligned}
&\frac{\partial(\zeta_1^{(a)}-\zeta_1^{(b)})}{\partial p}dp+\frac{\partial(\zeta_1^{(a)}-\zeta_1^{(b)})}{\partial \vartheta}d\vartheta \\
&\quad+\frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}}dq^{(a)}-\frac{\partial \zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}}dq^{(b)}=0, \\
&\frac{\partial(\zeta_2^{(a)}-\zeta_2^{(b)})}{\partial p}dp+\frac{\partial(\zeta_2^{(a)}-\zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta}d\vartheta \\
&\quad+\frac{\partial \zeta_2^{(a)}}{\partial q^{(a)}}dq^{(a)}-\frac{\partial \zeta_2^{(b)}}{\partial q^{(b)}}dq^{(b)}=0.
\end{aligned}
$$

Diese zwei Beziehungen (in denen wegen des Auftretens in Zähler und Nenner $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ auch mit $c_1^{(a)}$ und $c_1^{(b)}$ oder $c_2^{(a)}$ und $c_2^{(b)}$ vertauscht werden können) sind die einzigen Beschränkungen, denen die Veränderungen dp, $d\vartheta$, $dq^{(a)}$, $dq^{(b)}$ innerhalb des Gleichgewichtsbereiches (ab) unterliegen; man

kann also zwei Inkremente beliebig vorschreiben und die beiden anderen demgemäß berechnen, nur dürfen im allgemeinen jene zwei nicht gleichzeitig gleich Null gesetzt werden, wenn die zwei anderen sich von Null verschieden finden sollen.

Um eine Vorstellung von den Verhältnissen zu erhalten, die bei Umwandlungen innerhalb des Gleichgewichts eintreten, betrachten wir als Beispiel ein Gemisch aus zwei Flüssigkeiten im Gleichgewicht mit dem Gemisch ihrer Dämpfe und setzen Veränderungen voraus, bei denen der Einfachheit halber der Druck konstant erhalten werden mag, während wir Wärme zuführen. Es tritt Verdampfung ein, aber da im allgemeinen die beiden Komponenten in einem Verhältnis verdampfen, das weder dem Mischungsverhältnis der flüssigen, noch dem der dampfförmigen Phase gleich ist, so ändert sich die Konzentration beider Phasen. Die veränderten Konzentrationen beeinflussen nun alle Eigenschaften der beiden Gemische, insbesondere wechselt die Gleichgewichts-(Siede-)temperatur; ungleich dem Sieden einer einfachen Substanz läuft hier der ganze Vorgang auch bei gleichem Druck doch nicht stationär ab, und die für ihn charakteristischen Funktionen, wie z. B. die Verdampfungswärme, können nur durch unendlich kleine Umwandlungen definiert werden.

Die meisten praktisch-wichtigen Anwendungen der Formeln (18) müssen verschoben werden, bis uns eine Deutung der darin vorkommenden Differentialquotienten gelungen ist, die deren Beobachtung ermöglicht, oder bis spezielle Ansätze für die Potentiale selbst vorliegen. Ein merkwürdiger Satz, der auf Gibbs[1]) und Konowalow[2]) zurückgeht, läßt sich indessen ohne Kenntnis dieser Funktionen ableiten.

Wenn zugleich dp und $d\vartheta$ verschwinden, so sagt dies aus, daß bei den dadurch bestimmten $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ der Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur oder die Umwandlungstemperatur bei konstantem Druck einen größten oder kleinsten Wert annimmt. Die Bedingungen (21) reduzieren sich hier unter Benutzung von (8^1) auf

---

[1]) Gibbs l. c.

[2]) Konowalow, Wied. Ann. Bd. 14, S. 34, 219, 1881.

$$\frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}} dq^{(a)} - \frac{\partial \zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}} dq^{(b)} = 0 ,$$

$$q^{(a)} \frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}} dq^{(a)} - q^{(b)} \frac{\partial \zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}} dq^{(b)} = 0 ,$$

die miteinander bei nicht verschwindenden $dq^{(a)}$ und $dq^{(b)}$ nur dann vereinbar sind, wenn

$$q^{(a)} = q^{(b)} ,$$

das Mischungsverhältnis der beiden Phasen also das gleiche ist.

Wenn die Gleichgewichtstemperatur bei konstantem Druck oder der Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur durch die Mischungsverhältnisse zu einem Maximum oder Minimum wird, sind die Mischungsverhältnisse der beiden Phasen die gleichen. In diesem Falle verhält sich das Gemisch also wie ein einfacher Körper, und im Gegensatz zu dem S. 178 allgemein Bemerkten kann die ganze Umwandlung bei gleichzeitig konstantem p und ϑ stattfinden. —

Kommt die Komponente (1) in der Phase (b) nicht vor, so ist mit $q^{(b)}$ auch $dq^{(b)}$ gleich Null; zugleich verliert die erste Gleichung (21) ihre Bedeutung, und die zweite gibt für jedes Wertpaar dp und $d\vartheta$ direkt das zugehörige $dq^{(a)}$, insbesondere bei Einführung von $dp = 0$, resp. $d\vartheta = 0$ auch die Werte $d_p q^{(a)}$ und $d_\vartheta q^{(a)}$. Bei gleichzeitig verschwindendem $dq^{(a)}$ folgt zwischen dp und $d\vartheta$ die Gleichung

$$\text{(23)} \qquad \frac{\partial(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial p} dp + \frac{\partial(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta} d\vartheta = 0 ,$$

die der ersten Formel auf S. 31 ganz parallel geht; aber die Bedeutung der Differentialquotienten ist hier nicht so einfach wie dort.

Nach dem S. 174 Gesagten ist nämlich mit p und ϑ die gesamte Massenverteilung vorgeschrieben, es sind also bei konstantem p und ϑ innerhalb des Gleichgewichtszustandes Überführungen von Massen aus einer Phase in die andere unmöglich; Fragen von der Art der in § 8 behandelten Verschiebungen zwischen verschiedenen Aggregatzuständen, die früher zur Deutung jener Differentialquotienten führten, entfallen deshalb von selbst. Die Ausdrücke für die Volumenänderung dV und für den Wärmeaufwand $\bar{d}\Omega$ aber, die

eine durch Variieren von p und ϑ bewirkte Umsetzung innerhalb des Gleichgewichtszustandes begleiten und die an sich ein gewisses Interesse besitzen, leisten in der angegebenen Richtung, wie leicht zu zeigen, nichts.

§ 60. Umwandlung infolge der Vermehrung einer Komponente.

Wie oben ausgeführt, ist innerhalb des Systems von zwei Phasen eine Umwandlung nicht möglich, solange p und ϑ konstant erhalten werden, denn diese Größen bestimmen zusammen mit den Gesamtmassen jeder der beiden Komponenten die ganze Verteilung vollständig. Eine solche Umwandlung wird dagegen möglich, wenn man einer der beiden Phasen ein Quantum der einen Komponente zufügt.

Wir wollen annehmen, die beiden Komponenten (1) und (2) seien in den beiden Phasen (a) und (b) mit den Massen $m_1^{(a)}, m_2^{(a)}, m_1^{(b)}, m_2^{(b)}$ im Gleichgewicht. Nun werde etwa die Berührung zwischen ihnen aufgehoben und das Quantum dm_1 der Komponente (1) von außen der Phase (b) zugefügt, unter dem Druck p und der Temperatur ϑ, welche das ganze System ursprünglich besaß.

Galt anfangs

$$Z = \zeta_1^{(a)} m_1^{(a)} + \zeta_2^{(a)} m_2^{(a)} + \zeta_1^{(b)} m_1^{(b)} + \zeta_2^{(b)} m_2^{(b)}, \tag{24}$$

so gilt nunmehr, da die Änderungen der Potentiale $\zeta_1^{(b)}$ und $\zeta_2^{(b)}$ durch das geänderte $q^{(b)}$ sich nach (8) zu Null ergänzen,

$$Z_1 = \zeta_1^{(a)} m_1^{(a)} + \zeta_2^{(a)} m_2^{(a)} + \zeta_1^{(b)} (m_1^{(b)} + dm_1) + \zeta_2^{(b)} m_2^{(b)}. \tag{25}$$

Nun werde die Verbindung zwischen den beiden Phasen wieder hergestellt; das Gleichgewicht ist gestört, und bei noch immer konstant gehaltenem p und ϑ entsteht eine Verschiebung der Massen zwischen den Phasen; das Endresultat entspreche einer Verteilung, bei der das Potential ist:

$$\begin{aligned} Z_2 = {} & \zeta_1^{(a)} (m_1^{(a)} + dm_1^{(a)}) + \zeta_2^{(a)} (m_2^{(a)} + dm_2^{(a)}) \\ & + \zeta_1^{(b)} (m_1^{(b)} + dm_1^{(b)}) + \zeta_2^{(b)} (m_2^{(b)} + dm_2^{(b)}). \end{aligned} \tag{26}$$

Da bei konstantem p und ϑ nach (18) die q ungeändert bleiben müssen, und M_2 nicht, M_1 um dm_1 geändert ist, so muß nach (20) gelten

$$(27)\quad \begin{aligned} dm_1^{(a)} &= \frac{dm_1\, q^{(a)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \quad & dm_1^{(b)} &= -\frac{dm_1\, q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \\ dm_2^{(a)} &= \frac{dm_1}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \quad & dm_2^{(b)} &= -\frac{dm_1}{q^{(a)} - q^{(b)}}. \end{aligned}$$

Für die Differenz der Potentiale Z_1 und Z_2 resultiert sonach

$$Z_2 - Z_1 = \frac{dm_1}{q^{(a)} - q^{(b)}} [(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) q^{(a)} + (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})].$$

In diese Formel wollen wir statt dm_1 die ganze aus der Phase (b) in die Phase (a) übertretende Masse

$$d(m_1^{(a)} + m_2^{(a)}) = dm^{(a)} = \frac{(1 + q^{(a)})\, dm_1}{q^{(a)} - q^{(b)}}$$

einführen und erhalten so

$$(28)\quad Z_2 - Z_1 = + \frac{dm^{(a)}}{1 + q^{(a)}} [(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) q^{(a)} + (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})].$$

Fügt man, statt wie oben zu operieren, der Phase (b) den Zuwachs dm_2 der Komponente (2) zu, so wird

$$\begin{aligned} dm_1^{(a)} &= -\frac{dm_2\, q^{(a)} q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \quad & dm_1^{(b)} &= \frac{dm_2\, q^{(a)} q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \\ dm_2^{(a)} &= -\frac{dm_2\, q^{(b)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \quad & dm_2^{(b)} &= \frac{dm_2\, q^{(a)}}{q^{(a)} - q^{(b)}}, \end{aligned}$$

und man erhält statt des obigen

$$Z_2 - Z_1 = - \frac{q^{(b)}\, dm_2}{q^{(a)} - q^{(b)}} [(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) q^{(a)} + (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})],$$

was wegen

$$d(m_1^{(a)} + m_2^{(a)}) = dm^{(a)} = - \frac{(1 + q^{(a)})\, q^{(b)}\, dm_2}{q^{(a)} - q^{(b)}}$$

gleichfalls auf (28) führt.

Die allgemeinen Formeln (21) und (17) auf S. 6 liefern hieraus

$$(29)\quad \begin{aligned} \frac{d\Omega}{dm^{(a)}} &= - \frac{\vartheta^2}{1 + q^{(a)}} \left[q^{(a)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}}{\vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)}}{\vartheta} \right) \right], \\ \frac{dV}{dm^{(a)}} &= + \frac{1}{1 + q^{(a)}} \left[q^{(a)} \frac{\partial}{\partial p} (\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + \frac{\partial}{\partial p} (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)}) \right]. \end{aligned}$$

$dm^{(a)}$ mag hierbei als **positiv** betrachtet werden, d. h., der Phase (a) komme dies Quantum in dem für sie charakteristischen Mischungsverhältnis $q^{(a)}$ zu, das übertritt, damit in der Phase (b) nach der Änderung, welche das zugefügte dm_1 oder dm_2 bewirkt, wieder das Mischungsverhältnis $q^{(b)}$ stattfindet. Die beiden Formeln, die $dm^{(a)}$ durch dm_1 und durch dm_2 ausdrücken, lassen nun aber positive und negative Werte von $dm^{(a)}$ zu; in der Tat: liefert ein positives dm_1 ein positives $dm^{(a)}$, so liefert ein positives dm_2 ein negatives $dm^{(a)}$, und umgekehrt. Um $dm^{(a)} > 0$, also den Übertritt von Masse vom Mischungsverhältnis $q^{(a)}$ in die Phase (a) zu erzielen, hat man also je nach dem Vorzeichen von $q^{(a)} - q^{(b)})$ entweder von der Komponente (1) oder von (2) der Phase (b) zuzufügen.

Beiläufig sei bemerkt, daß keineswegs $dm^{(a)} + dm^{(b)} = 0$ ist, daß vielmehr gilt $dm^{(a)} + dm^{(b)} = dm_1$.

Benutzen wir nunmehr, daß im Zustand des Gleichgewichtes nach (18) $\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)}$ und $\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}$ ist, und führen wir für die linken Seiten der Formeln (29) die Bezeichnungen $\lambda^{(a)}$ und $u^{(a)}$ ein, so können wir das Resultat aussprechen:

Wird durch Zufügung eines Massenelementes der Komponente (1) oder (2) zur Phase (b) das Gleichgewicht des Systems derart gestört, daß ein Übertritt von Masse aus der Phase (b) in die Phase (a) stattfindet, und geschieht dieser Übergang bei konstantem p und ϑ, so begleitet ihn eine Wärmeaufnahme $\lambda^{(a)}$ und eine Volumenzunahme $u^{(a)}$, die pro übertretende Masseneinheit gegeben sind durch die Formeln

$$(30)\quad \begin{aligned} \lambda^{(a)} &= -\frac{\vartheta}{1+q^{(a)}}\left(q^{(a)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})\right), \\ u^{(a)} &= +\frac{1}{1+q^{(a)}}\left(q^{(a)}\frac{\partial}{\partial p}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + \frac{\partial}{\partial p}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})\right); \end{aligned}$$

bei Einführung der Konzentrationen $c_1^{(a)}$ und $c_2^{(a)}$ der Phase (a) nach (7) wird hieraus etwas einfacher

$$(31)\quad \begin{aligned} \lambda^{(a)} &= -\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}[c_1^{(a)}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + c_2^{(a)}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})], \\ u^{(a)} &= +\frac{\partial}{\partial p}[c_1^{(a)}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + c_2^{(a)}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})]. \end{aligned}$$

Gibt man dagegen der Komponente (1) oder (2) in der Phase (a) den Zuwachs dm_1 oder dm_2 und bezeichnet die in (b) übertretende Masse mit $dm^{(b)}$, so tritt an Stelle von (28)

$$(32) \quad Z_2 - Z_1 = -\frac{dm^{(b)}}{1+q^{(b)}}[(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)})q^{(b)} + (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})].$$

Hieraus ergibt sich wie oben das folgende Resultat:

Wird durch Zufügung eines Massenelementes der Komponente (1) oder (2) zur Phase (a) das Gleichgewicht des Systems derart gestört, daß ein Übertritt von Masse aus der Phase (a) nach (b) stattfindet, und geschieht dieser Übertritt bei konstantem p und ϑ, so begleitet ihn eine Wärmeaufnahme $\lambda^{(b)}$ und eine Volumenzunahme $u^{(b)}$, die pro übertretende Masseneinheit gegeben sind durch

$$(33) \quad \begin{aligned} \lambda^{(b)} &= +\frac{\vartheta}{1+q^{(b)}}\left(q^{(b)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})\right), \\ u^{(b)} &= -\frac{1}{1+q^{(b)}}\left(q^{(b)}\frac{\partial}{\partial p}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + \frac{\partial}{\partial p}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})\right); \end{aligned}$$

bei Einführung der Konzentrationen $c_1^{(b)}$ und $c_2^{(b)}$ der Phase (b) nach (7) gibt dies auch

$$(34) \quad \begin{aligned} \lambda^{(b)} &= +\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}[c_1^{(b)}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + c_2^{(b)}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})], \\ u^{(b)} &= -\frac{\partial}{\partial p}[c_1^{(b)}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}) + c_2^{(b)}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})]. \end{aligned}$$

Die Formeln (31) und (34) lassen sich nach den Differentialquotienten $\partial(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)})/\partial p \ldots$ auflösen und liefern sonach eine Deutung dieser Funktionen durch beobachtbare Größen, wie solche oben signalisiert worden ist.

Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die λ und u sich, streng genommen, auf unendlich kleine Umsetzungen beziehen, die nicht direkt meßbar sind. Indessen können die $dm^{(a)}$ und $dm^{(b)}$ um so größer gewählt werden, je größer die Massen $m_h^{(i)}$ des Systems sind, und so kann man zu Verhältnissen gelangen, die doch der angenäherten Beobachtung zugänglich sind. —

Über eine Beziehung zwischen $u^{(a)}$ und $u^{(b)}$, $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ ist im allgemeinen nichts zu sagen. Keineswegs etwa sind sie entgegengesetzt gleich, obwohl sie sich auf den Eintritt der gleichen Gesamtmasse in die Phasen (a) und (b) beziehen, denn die Phasen und demgemäß die in sie eintretenden Massen haben verschiedenes Mischungsverhältnis, die Mengen jeder einzelnen Komponente, welche die Umwandlung in die neue Phase erfahren, sind deshalb in beiden Fällen verschieden. Nur bei gleichen Mischungsverhältnissen resp. Konzentrationen beider Phasen ist $u^{(a)} = -u^{(b)}$, $\lambda^{(a)} = -\lambda^{(b)}$, und man wird vermuten dürfen, daß $u^{(a)}$ und $u^{(b)}$, $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ auch sonst im allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Im übrigen ist nach S. 182 daran zu erinnern, daß, wenn im ersten Fall die Zufügung von Masse zur Phase (b) einen Übertritt nach (b), statt, wie oben angenommen, nach (a) bewirkt, die begleitende Wärmeaufnahme und Volumenänderung durch $-\lambda^{(a)}$ und $-u^{(a)}$ gegeben sind; analog, wenn im zweiten Fall der Übergang nach (a) stattfindet durch $-\lambda^{(b)}$ und $-u^{(b)}$. Der obere Index ^{a} und ^{b} weist jedesmal auf das Mischungsverhältnis $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ hin, das die übergehende Masse besitzt.

§ 61. Die eine Phase enthält nur eine Komponente.

Ist die Kompenente (1) in der Phase (b) nicht vorhanden, also $m_1^{(b)} = 0$, so ist auch $q^{(b)} = 0$, und die Formeln (33) nehmen die Gestalt an

$$(35) \qquad \lambda^{(b)} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)}), \quad u^{(b)} = -\frac{\partial}{\partial p}(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)});$$

dabei bedeutet $\pm\lambda^{(b)}$ die Wärmeaufnahme, $\pm u^{(b)}$ die Volumenvergrößerung des Systems beim Übertritt der Masseneinheit der Komponente (2) in die Phase oder aus der Phase (b), während dafür von (1) oder (2) der Phase (a) zugefügt wird.

Die Formeln (30) resp. (31) sind jetzt nicht mehr anwendbar, da aus der Phase (b) nicht (wie bei ihnen vorausgesetzt ist) eine Masse vom Mischungsverhältnis $q^{(a)}$ in die Phase (a) eintreten kann, wenn erstere die Komponente (1) gar nicht enthält. In der Tat hat die in (30) und (31) auftretende Funktion $\zeta_1^{(b)}$ unter den vorliegenden Umständen keinen Sinn mehr.

Von den Bedingungen (21) verliert die erste ihre Bedeutung; die zweite wird nach (35) zu

$$(36) \qquad -u^{(b)}dp + \frac{\lambda^{(b)}}{\vartheta}d\vartheta + \frac{\partial \zeta_2^{(a)}}{\partial q^{(a)}}dq^{(a)} = 0,$$

wobei nach Belieben $q^{(a)}$ durch eine der Konzentrationen $c_1^{(a)}$ und $c_2^{(a)}$, oder auch durch $1/q^{(a)} = r^{(a)}$ ersetzt werden kann.

Von den drei in ihr auftretenden Inkrementen kann man zwei beliebig wählen und erhält dann den Wert des dritten; setzt man eines von ihnen gleich Null, so gibt die Gleichung zwischen den beiden anderen die Differentialgleichung der Schnittkurven der Gleichgewichtsoberfläche in einem $p\vartheta q^{(a)}$-System mit der Parallelen zu einer Koordinatenebene.

Im vorstehenden ist angenommen, daß nur die Komponente (2) beiden Phasen gemeinsam ist; enthält dagegen die Phase (*b*) nur die Komponente (1), ist also $q^{(b)} = \infty$, so liefert (33)

$$\lambda^{(b)} = \frac{\partial}{\partial\vartheta}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}), \quad u^{(b)} = -\frac{\partial}{\partial p}(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)}),$$

und aus der ersten Gleichung (21) folgt

$$-u^{(b)}dp + \frac{\lambda^{(b)}}{\vartheta}d\vartheta + \frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}}dq^{(a)} = 0.$$

Die Formel stimmt mit (36) formal überein; beide Male tritt das Potential der den beiden Phasen gemeinsamen Komponente in der Phase auf, die beide Komponenten enthält.

Wir benutzen weiterhin ausschließlich Formel (36) und lassen dabei zur Vereinfachung die oberen Indices fort; es steht hiernach in diesem Paragraph stets u, λ, q, ζ_2 an Stelle von $u^{(b)}$, $\lambda^{(b)}$, $q^{(a)}$, $\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}$, und es bedeutet u die Volumenzunahme, λ die Wärmeaufnahme beim Übergang der Masseneinheit der Komponente (2) aus der Phase (*a*) in die Phase (*b*) infolge der Zufügung von Masse zur Phase (*a*), $-u$, $-\lambda$ analog für den Übergang von (*b*) nach (*a*); ζ_2 ist das Potential der den beiden Phasen gemeinsamen Komponente in beiden Phasen, q das Mischungsverhältnis der allein beide Komponenten enthaltenden Phase (*a*). —

Von großer Bedeutung sind diejenigen drei speziellen Zustandsänderungen, bei denen von den in (36) auftretenden drei Inkrementen je eines gleich Null ist.

a) $dq = 0$ bestimmt die Zustandsänderung bei konstanter Konzentration. Hier folgt aus (36)

$$\lambda d_q \vartheta = \vartheta u d_q p, \tag{37}$$

also ein vollständiges Analogon zur Clapeyron-Clausiusschen Gleichung (24) auf S. 31; doch ist die abweichende Definition von u und λ, die in § 60 eingeführt und soeben wiederholt ist, dabei zu bedenken.

Ist die Phase (*a*) eine Lösung, die Phase (*b*) der Dampf, in den nur die Komponente (1), das Lösungsmittel, eintritt, so kann bei genügend kleiner Dichte $u = v = B\vartheta/p$ gesetzt werden, woraus resultiert

$$\begin{aligned} B\vartheta^2 d_q p &= \lambda p d_q \vartheta \quad \text{oder} \\ \lambda &= B\vartheta^2 \frac{d_q \ln(p)}{d\vartheta}. \end{aligned} \tag{38}$$

Führt man eine verdampfte Masse Dm_1 in der Weise in die Lösung zurück, daß man bei konstant gehaltenem ϑ sie von dem übrigen Dampf isoliert kondensiert und mit der erzielten Flüssigkeit die Lösung verdünnt, so muß für diesen isothermen reversibeln Kreisprozeß nach Bd. I, S. 285 die Summe der aufgewandten Wärmemengen verschwinden.

Diese Wärmeaufwendung besteht aus der Verdampfungswärme λDm_1, aus der Wärmezufuhr $D\omega$, die bei der isothermen Volumenänderung von v bis zu v_0 (wobei die Kondensation einsetzt) aufgebraucht wird, aus der Kondensationswärme $-\lambda_0 Dm_1$ des reinen Lösungsmittels und aus der bei der Verdünnung zuzuführenden Wärme δDm_1, unter δ die spezifische Verdünnungswärme verstanden. Der Anteil $D\omega$ ist, da der Dampf als ideales Gas mit allein von der Temperatur abhängiger Energie behandelt wird, gleich dem Negativen der bei der Volumenänderung aufgewandten Arbeit, und somit gleich

$$+\int_v^{v_0} p dv;$$

er ist neben den übrigen Teilen zu vernachlässigen. λ_0 berechnet sich aus der Formel (38) für λ, wenn man nur den

dem reinen Lösungsmittel bei der Temperatur ϑ zugehörigen Sättigungsdruck p_0 an die Stelle von p setzt. So erhält man eine Formel für die Verdünnungswärme

$$\delta = B\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right), \tag{39}$$

die von Kirchhoff[1]) auf einem von dem vorstehenden abweichenden Wege gewonnen ist.

Ist die Verdünnungswärme unmerklich, so wird nach dieser Formel das Verhältnis der Sättigungsdrucke über der Lösung und über dem reinen Lösungsmittel von der Temperatur unabhängig. Dies von Babo[2]) aus Beobachtungen erschlossene Gesetz ist also nur unter der gemachten Voraussetzung richtig.

Ist die Phase (b) fest, so enthält das Vorstehende die Theorie des Gleichgewichtes für eine Lösung, aus der nur eine Komponente ausfällt, entweder das Lösungsmittel ausfriert oder die gelöste Substanz auskristallisiert.

β) $dp = 0$ bestimmt Veränderungen bei konstantem Druck. Hier reduziert sich (36) auf

$$\frac{\lambda}{\vartheta} d_p\vartheta + \frac{\partial \zeta_2}{\partial q} d_p q = 0, \tag{40}$$

wobei q wiederum mit einer Konzentration c_1 oder c_2, wie auch mit $1/q = r$ vertauscht werden darf.

Da nach (15) $\partial \zeta_2 / \partial q < 0$ ist, so wird mit wachsendem $q = m_1^{(a)} / m_2^{(a)}$, d. h. mit relativer Zunahme der allein in Phase (a) vorhandenen Komponente (1) die Gleichgewichtstemperatur des Systems erhöht oder erniedrigt, je nachdem λ positiv oder negativ ist.

Für eine Lösung, deren koexistierender Dampf allein das Lösungsmittel enthält, wird sonach (da hier $\lambda > 0$ ist) bei wachsender Konzentration die Gleichgewichts- oder Siedetemperatur wachsen. Für eine Lösung, deren koexistierende feste Phase nur das Lösungsmittel enthält, wird hingegen (da hier $\lambda < 0$ ist) bei wachsender Konzentration die Gleichgewichts- oder Gefriertemperatur abnehmen.

---

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 103, S. 177, 1858.

[2]) Babo, Über die Spannkraft des Wasserdampfes usf. Freiburg 1847.

Bei kleinen Konzentrationsänderungen darf man in (40) den Differentialquotienten $d_p\vartheta/dq$ mit dem Differenzenquotienten $(\vartheta-\vartheta_0)/(q-q_0)$ vertauschen, wo ϑ und q, ϑ_0 und q_0 einander entsprechen. Gilt der Index $_0$ für das reine Lösungsmittel, ist also $q_0=0$, so resultiert

$$\vartheta-\vartheta_0=-\frac{\partial\zeta_2}{\partial q}\frac{\vartheta q}{\lambda}. \tag{41}$$

Diese Formel zeigt, durch welche Art von Beobachtungen sich der wichtige Differentialquotient

$$\frac{\partial\zeta_2}{\partial q}=-q\frac{\partial\zeta_1}{\partial q}$$

für eine mit einer Phase des reinen Lösungsmittels koexistierende Lösung bestimmen lassen würde.

Handelt es sich um eine Lösung, die mit der festen Phase des gelösten Körpers im Gleichgewicht, somit also gesättigt ist, so stellt die Komponente (1) jetzt das Lösungsmittel dar, $q=m_1^{(a)}/m_2^{(a)}$ nimmt hier mit wachsender Konzentration ab und wird daher besser durch $r=m_2^{(a)}/m_1^{(a)}$ ersetzt.

Die Formel (40) ändert sich hierdurch nicht wesentlich; man kann schreiben

$$\frac{d_p r}{d\vartheta}=-\frac{\lambda}{\vartheta}\Big/\frac{\partial\zeta_2}{\partial r}, \tag{42}$$

hat aber zu bedenken, daß jetzt $\partial\zeta_2/\partial r>0$ ist, da r in ζ_2 dieselbe Rolle spielt, wie q in ζ_1.

In der letzten Gestalt bestimmt die Gleichung die Zunahme des Lösungsvermögens bei wachsender Temperatur unter konstantem Druck. λ ist die Wärmeaufnahme, die das Ausfallen der Masse Eins aus der Lösung begleitet, $-\lambda$ gibt die bei der Auflösung zuzuführende Wärme an. Ist letztere Größe positiv, so nimmt das Lösungsvermögen mit wachsender Temperatur zu.

Die Beobachtungen sind mit diesem Resultat im Einklang; $d_p r/d\vartheta$ und $-\lambda$ sind der Regel nach beide positiv.[1])

γ) $d\vartheta=0$ bestimmt Veränderungen bei konstanter Temperatur. Aus (36) wird hier

$$u\,d_\vartheta p=\frac{\partial\zeta_2}{\partial q}d_\vartheta q; \tag{43}$$

[1]) S. z. B. Braun, Wied.-Ann. Bd. 30, S. 255, 1887.

da $\partial \zeta_2 / \partial q < 0$ ist, so wird bei wachsendem $q = m_1^{(a)} / m_2^{(a)}$, d. h. bei relativer Zunahme der nur in Phase (a) vorkommenden Komponente, der Gleichgewichtsdruck des Gemisches wachsen oder abnehmen, je nachdem u negativ oder positiv ist.

Für Lösungen in Koexistenz mit dem Dampf des Lösungsmittels wird also wegen $u > 0$ der Gleichgewichts-, d. h. Sättigungsdruck des koexistierenden Dampfes mit wachsender Konzentration abnehmen; bei Koexistenz mit der festen Phase des Lösungsmittels kann der Gleichgewichtsdruck mit wachsender Konzentration sowohl abnehmen, als wachsen, da positive und negative u vorkommen.

Bei kleinen Konzentrationsänderungen kann man wie oben verfahren und die mit (41) korrespondierende Formel bilden

$$p - p_0 = \frac{\partial \zeta_2}{\partial q} \frac{q}{u}, \tag{44}$$

in der p_0 den Gleichgewichtsdruck des reinen Lösungsmittels bezeichnet. Auch diese Formel bietet einen Weg zur experimentellen Bestimmung von $\partial \zeta_2 / \partial q$ dar.

Handelt es sich um eine konzentrierte Lösung, und führt man wie oben $1/q = r$ ein, so ergibt (43)

$$\frac{d_\vartheta r}{dp} = u \Big/ \frac{\partial \zeta_2}{\partial r}, \tag{45}$$

wo $\partial \zeta_2 / \partial r > 0$ ist. Das Lösungsvermögen nimmt also bei Drucksteigerung unter konstanter Temperatur zu, wenn beim Auskristallisieren des gelösten Körpers durch Entziehung von Lösungsmittel eine Volumenvergrößerung eintritt, also $u > 0$ ist. $-u$ bezeichnet dann die Volumenvergrößerung bei der Auflösung in fast gesättigter Lösung.

Auch hier liegen direkte Messungen[1]) vor, die das Resultat bestätigen.

§ 62. Die Braunschen Formeln.

Da die Größe $\partial \zeta_2 / \partial q$ sowohl in (40), als in (43) auftritt, kann man durch Kombination beider Formeln eine einfache Beziehung bilden, die von ihr frei ist; es gilt nämlich

---

[1]) Ed. von Stackelberg, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 20, S. 337, 1896, wo auch viel Literatur zu finden ist.

$$(46)\qquad \frac{\lambda}{\vartheta}\frac{d_\vartheta q}{dp}+u\frac{d_p q}{d\vartheta}=0\,.$$

Diese Formel verbindet die Änderungen des Mischungsverhältnisses q, die bei konstanter Temperatur durch Druckänderung und die bei konstantem Druck durch Temperaturänderung bewirkt werden, mit der Volumenzunahme und der Wärmeaufnahme, die den Übertritt einer Masseneinheit der Komponente (2) aus der Phase (a) nach (b) begleiten — wie früher bei Zufügung entsprechender Massen zur Phase (a).

Setzt man wieder gesättigte Lösungen voraus, d. h. solche, die mit der festen Phase der gelösten Substanz im Gleichgewicht sind, und führt wieder $r=m_2^{(a)}/m_1^{(a)}=1/q$ ein, so kann man (46) schreiben

$$(47)\qquad \frac{d_\vartheta r}{dp}=-\frac{u\vartheta}{\lambda}\frac{d_p r}{d\vartheta}\,.$$

Diese Beziehung, deren Zusammenhang mit andern Fragen im vorstehenden aufgeklärt ist, hat F. Braun[1]) auf einem direkten Wege gewonnen und durch Beobachtungen bestätigt.

Noch seien zwei Identitäten erwähnt, auf die F. Braun gleichfalls hingewiesen hat, und die Interesse besitzen.

V und E sind innerhalb des Gleichgewichtsbereiches Funktionen von den Argumenten p, ϑ und q resp. $1/q=r$, zwischen denen die Beziehung $\zeta_2^{(a)}=\zeta_2^{(b)}$ besteht. Man kann V und E demgemäß bei konstantem p oder bei konstantem ϑ variieren, also bilden, indem man q oder r durch p und ϑ ausgedrückt denkt,

$$(48)\qquad \begin{aligned}\frac{d_pV}{d\vartheta}&=\frac{\partial V}{\partial\vartheta}+\frac{\partial V}{\partial q}\frac{d_pq}{d\vartheta}=\frac{\partial V}{\partial\vartheta}+\frac{\partial V}{\partial r}\frac{d_pr}{d\vartheta},\\ \frac{d_\vartheta V}{dp}&=\frac{\partial V}{\partial p}+\frac{\partial V}{\partial q}\frac{d_\vartheta q}{dp}=\frac{\partial V}{\partial p}+\frac{\partial V}{\partial r}\frac{d_\vartheta r}{dp},\end{aligned}$$

usf. Dabei folgt $d_pq/d\vartheta$ und $d_pr/d\vartheta$ aus (40) und (42), $d_\vartheta q/dp$ und $d_\vartheta r/dp$ aus (43) und (45).

Eine zweite Differentiation nach p resp. nach ϑ liefert hier links das gleiche Resultat, rechts außer identischen zwei äußerlich verschiedene Glieder, die hiernach auch gleich sein müssen; so gelangt man zu der Beziehung für r

[1]) Braun, l. c. S. 250.

$$(49)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)\frac{d_p r}{d\vartheta} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)\frac{d_\vartheta r}{dp}; \\ &\text{der sich zuordnet} \\ &\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)\frac{d_p r}{d\vartheta} = \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)\frac{d_\vartheta r}{dp}. \end{aligned}\right.$$

Nun ist $r = m_2^{(a)}/m_1^{(a)}$ und in dem in diesem Paragraphen vorausgesetzten Fall $m_1^{(a)}$ unveränderlich gleich der Gesamtmasse der Komponente (1), zugleich $dm_2^{(a)} = -dm_2^{(b)}$. Somit gilt auch

$$(50)\quad \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial m_2^{(b)}}\right)\frac{d_p r}{d\vartheta} &= \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial V}{\partial m_2^{(b)}}\right)\frac{d_\vartheta r}{dp}, \\ \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial E}{\partial m_2^{(b)}}\right)\frac{d_p r}{d\vartheta} &= \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial E}{\partial m_2^{(b)}}\right)\frac{d_\vartheta r}{dp}. \end{aligned}$$

Hierin ist $\partial V/\partial m_2^{(b)}$ mit dem früher geführten u identisch, $\partial E/\partial m_2^{(b)}$ aber die bei dem Übertritt der Masseneinheit in die Phase (b) stattfindende Energieänderung, die mit ε bezeichnet werden mag. Somit gilt schließlich

$$(51)\quad \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial p}\frac{d_p r}{d\vartheta} &= \frac{\partial u}{\partial \vartheta}\frac{d_\vartheta r}{dp}, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}\frac{d_p r}{d\vartheta} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}\frac{d_\vartheta r}{dp}. \end{aligned}$$

Da der auf der zugeführten Arbeit beruhende Anteil an ε häufig klein ist neben dem durch die Wärmezufuhr gelieferten, und der letztere durch λ dargestellt wird, so kann die zweite Formel oft in Annäherung geschrieben werden

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p}\frac{d_p r}{d\vartheta} = \frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta}\frac{d_\vartheta r}{dp}.$$

Auf diese Weise werden also die Variationen, welche Volumenzunahme u und Wärmeaufwand λ mit Druck und Temperatur erleiden, in Zusammenhang gebracht mit analogen Veränderungen des Mischungsverhältnisses $r = m_2^{(a)}/m_1^{(a)}$. Dabei ist, wie in Erinnerung gebracht werden mag, (2) die den beiden Phasen gemeinsame Komponente.

§ 63. Beide Phasen enthalten beide Komponenten.

Faßt man die Formeln (21) mit den Faktoren $q^{(a)}/(1+q^{(a)})$ und $1/(1+q^{(a)})$ zusammen und benutzt die Beziehungen (30) und (8), so erhält man

$$u^{(a)}\,dp - \frac{\lambda^{(a)}}{\vartheta}\,d\vartheta - \frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(a)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}}\,dq^{(b)} = 0\,. \tag{53}$$

Analog liefern die Faktoren $q^{(b)}/(1+q^{(b)})$ und $1/(1+q^{(b)})$ wegen (33)

$$u^{(b)}\,dp - \frac{\lambda^{(b)}}{\vartheta}\,d\vartheta + \frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(b)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}}\,dq^{(a)} = 0\,. \tag{54}$$

Diese beiden Formeln, in denen die u und λ auf S. 182 und 183 definiert sind, und die q sich nach (7) auch durch die Konzentrationen ausdrücken lassen, gestatten interessante Folgerungen.

Daß bei gleichzeitig verschwindendem dp und $d\vartheta$ auch $q^{(a)}-q^{(b)}=0$ sein muß, ist bereits S. 179 allgemein gefolgert.

Weiter ergibt sich für isothermische Änderungen ($d\vartheta=0$)

$$\tag{55} \begin{aligned} u^{(a)}\,d_\vartheta p &= +\frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(a)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}}\,d_\vartheta q^{(b)}\,,\\ u^{(b)}\,d_\vartheta p &= -\frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(b)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}}\,d_\vartheta q^{(a)}\,. \end{aligned}$$

Für isopiestische Änderungen ($dp=0$) folgt analog

$$\tag{56} \begin{aligned} \frac{\lambda^{(a)}}{\vartheta}\,d_p\vartheta &= -\frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(a)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}}\,d_p q^{(b)}\,,\\ \frac{\lambda^{(b)}}{\vartheta}\,d_p\vartheta &= +\frac{q^{(a)}-q^{(b)}}{1+q^{(b)}}\,\frac{\partial\zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}}\,d_p q^{(a)}\,. \end{aligned}$$

In diesen Formeln ist $\partial\zeta_1^{(b)}/\partial q^{(b)}$, $\partial\zeta_1^{(a)}/\partial q^{(a)}$ und $(1+q^{(a)})$, $(1+q^{(b)})$ sicher positiv; $u^{(a)}$ und $u^{(b)}$, $\lambda^{(a)}$ und $\lambda^{(b)}$ haben nach ihrer Definition im allgemeinen entgegengesetztes Vorzeichen, und man kann die Bezeichnung so wählen, daß $u^{(a)}>0$, $u^{(b)}<0$ ist. Dann sind unbestimmt nur die Vorzeichen von dp, $dq^{(a)}$, $dq^{(b)}$ und $(q^{(a)}-q^{(b)})$, und die beiden Formeln ergeben einerseits, daß $dq^{(a)}$ und $dq^{(b)}$ gleiche Vorzeichen haben, und sodann, daß bei positivem $dq^{(a)}$ und $dq^{(b)}$ das Vorzeichen von dp dasjenige von $(q^{(a)}-q^{(b)})$ ist. Über die Umstände,

unter denen $dq^{(a)}$ und $dq^{(b)}$ gleiches Vorzeichen erhalten, ist S. 172 gesprochen worden; es ergab sich, daß außer in dem Falle anfänglich gleicher $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ die Erteilung gleicher Vorzeichen an $q^{(a)}$ und $q^{(b)}$ stets möglich ist.

Was die Formeln (55) und (56) über die Vorzeichen von $d_\vartheta p$ und $d_p \vartheta$ bei gegebenem Vorzeichen von $dq^{(a)}$ resp. $dq^{(b)}$ aussagen, ist leicht erkennbar.

Wieder geben die abgeleiteten Formeln Methoden zur experimentellen Bestimmung von $\partial \zeta_1^{(b)} / \partial q^{(b)}$, $\partial \zeta_1^{(a)} / \partial q^{(a)}$ an die Hand; auch kann man durch Elimination dieser Größen zwei neue Formeln bilden, welche zu (46) analog sind und lauten

$$(57) \qquad \frac{\lambda^{(a)}}{\vartheta} \frac{d_\vartheta q^{(b)}}{dp} + u^{(a)} \frac{d_p q^{(b)}}{dp} = 0; \quad \frac{\lambda^{(b)}}{\vartheta} \frac{d_\vartheta q^{(a)}}{dp} + u^{(b)} \frac{d_p q^{(a)}}{d\vartheta} = 0.$$

Die Beobachtungen zur Anwendung dieser Formeln sind, wo es sich um zwei variable Mischungsverhältnisse handelt, natürlich schwieriger, als in dem oben behandelten speziellen Fall.

§ 64. Drei koexistierende Phasen.

In dem Falle dreier koexistierender Phasen (a), (b), (c), wo etwa neben der Flüssigkeit und dem Dampf noch eine feste Mischung aus den beiden Komponenten vorhanden ist, gelten nach (14) die vier Gleichungen

$$(58) \qquad \zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)} = \zeta_1^{(c)}, \quad \zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)} = \zeta_2^{(c)}.$$

Sie enthalten die fünf Variabeln p, ϑ, $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$, lassen also eine von ihnen frei verfügbar; das System ist monovariant.

Ist der Wert einer Variabeln gegeben, so sind dadurch die übrigen und damit der physikalische Zustand der drei Phasen festgelegt; aber die drei q bestimmen hier nicht etwa alle Massen $m_h^{(i)}$, denn die Zahl der letzteren ist sechs, während nur die fünf Gleichungen

$$(59) \qquad \begin{gathered} m_1^{(a)} = q^{(a)} m_2^{(a)}, \quad m_1^{(b)} = q^{(b)} m_2^{(b)}, \quad m_1^{(c)} = q^{(c)} m_2^{(c)}, \\ M_1 = m_1^{(a)} + m_1^{(b)} + m_1^{(c)}, \quad M_2 = m_2^{(a)} + m_2^{(b)} + m_2^{(c)} \end{gathered}$$

bestehen. Es ist hier also eine einfach unendliche Reihe von Umsetzungen zwischen den drei ver-

schiedenen Phasen möglich, insofern durch Veränderung eines der $m_h^{(i)}$ die Veränderungen aller übrigen mitbestimmt werden.

Fügt man z. B. der Menge der ersten Komponente in der Phase (a) ein Gegebenes zu, so folgt daraus nicht nur die Zunahme der anderen Komponente, die zum Konstanterhalten von $q^{(a)}$ erforderlich ist; es bestimmen sich auch die Veränderungen der Massen $m_1^{(b)}$, $m_2^{(b)}$ und $m_1^{(c)}$, $m_2^{(c)}$, welche $q^{(b)}$ und $q^{(c)}$ konstant erhalten, derartig, daß zur Charakterisierung des ganzen Vorganges die Angabe nur des einen Gliedes nötig ist.

Der Fall entspricht durchaus dem des gleichzeitigen Vorkommens nur einer Komponente in zwei Phasen, der in § 4 u. f. behandelt ist. Dort waren zwei Variable p und ϑ durch eine Beziehung $G(p, \vartheta) = 0$ verknüpft, hier sind fünf Variable p, ϑ, $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$ durch vier Gleichungen verbunden, aus denen bei Eliminationen von $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$ eine Formel von derselben Gestalt $G'(p, \vartheta) = 0$ folgt. Man kann also, wie früher, so auch jetzt, die Gleichgewichtszustände durch eine Kurve in einer $p\vartheta$-Ebene darstellen, wobei jetzt aber die Darstellung unvollständig ist, insofern in ihr die jedem Punkt zugehörigen Variabeln $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$ nicht ersichtlich sind.

Es ist auf diese Verhältnisse schon S. 175 hingewiesen worden; aber die vorstehenden Entwicklungen führen tiefer; insbesondere lassen sie erkennen, daß die Grenzkurven $G'(p, \vartheta)$ jederzeit Gebiete von solchen Phasenpaaren scheiden, die eine gemeinsame Phase besitzen, da in der Grenzkurve nur drei (nicht vier) Phasen koexistieren. —

Schreiben wir kurz

$$Z = \sum_i (m_1^{(i)} \zeta_1^{(i)} + m_2^{(i)} \zeta_2^{(i)}), \quad i = a, b, c \tag{60}$$

und bilden

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial p} &= \quad V = \sum_i \left(m_1^{(i)} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial p} + m_2^{(i)} \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial p} \right), \\ \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} &= -H = \sum_i \left(m_1^{(i)} \frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial \vartheta} + m_2^{(i)} \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial \vartheta} \right), \end{aligned} \tag{61}$$

so kann man sogleich die Volumenänderung dV und den Wärmeaufwand $d\Omega = \vartheta dH$ bestimmen, die eine Umsetzung bei konstantem p, ϑ, $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$ innerhalb der drei Phasen begleiten.

Wir erhalten nämlich zunächst, da die $q^{(i)}$ festgelegt sind, für eine Variation der Massen $m_h^{(i)}$ um $dm_h^{(i)}$

$$
(62)\qquad
\begin{aligned}
dV &= \sum_i \left(\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial p} dm_1^{(i)} + \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial p} dm_2^{(i)}\right),\\
-\bar{d}\Omega &= \sum_i \vartheta \left(\frac{\partial \zeta_1^{(i)}}{\partial \vartheta} dm_1^{(i)} + \frac{\partial \zeta_2^{(i)}}{\partial \vartheta} dm_2^{(i)}\right),
\end{aligned}
$$

während daneben gilt

$$
(63)\qquad
\begin{aligned}
&dm_1^{(a)} = q^{(a)} dm_2^{(a)}, \quad dm_1^{(b)} = q^{(b)} dm_2^{(b)}, \quad dm_1^{(c)} = q^{(c)} dm_2^{(c)},\\
&0 = dm_1^{(a)} + dm_1^{(b)} + dm_1^{(c)}, \quad 0 = dm_2^{(a)} + dm_2^{(b)} + dm_2^{(c)}.
\end{aligned}
$$

Um symmetrische Formeln zu bekommen, wollen wir nicht ein beliebiges $dm_2^{(i)}$ als gegeben herausgreifen, sondern die symmetrische Funktion

$$
(64)\qquad \alpha\, dm_2^{(a)} + \beta\, dm_2^{(b)} + \gamma\, dm_2^{(c)} = \sigma
$$

vorschreiben, wobei α, β, γ willkürliche Faktoren sind. Dann erhält man sogleich, falls

$$
(65)\qquad \alpha(q^{(b)} - q^{(c)}) + \beta(q^{(c)} - q^{(a)}) + \gamma(q^{(a)} - q^{(b)}) = D
$$

gesetzt wird,

$$
(66)\qquad
\begin{aligned}
&D\, dm_2^{(a)} = \sigma(q^{(b)} - q^{(c)}), \quad D\, dm_2^{(b)} = \sigma(q^{(c)} - q^{(a)}),\\
&\qquad D\, dm_2^{(c)} = \sigma(q^{(a)} - q^{(b)}),
\end{aligned}
$$

was aus (62) nach einfacher Umstellung liefert

$$
(67)\qquad
\begin{aligned}
dV &= \frac{\sigma}{D}\left\{\left[q^{(b)} q^{(c)} \frac{\partial(\zeta_1^{(b)} - \zeta_1^{(c)})}{\partial p} + \ldots\right] - \left[q^{(a)} \frac{\partial(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial p} + \ldots\right]\right\},\\
-\bar{d}\Omega &= \frac{\sigma\vartheta}{D}\left\{\left[q^{(b)} q^{(c)} \frac{\partial(\zeta_1^{(b)} - \zeta_1^{(c)})}{\partial \vartheta} + \ldots\right] - \left[q^{(a)} \frac{\partial(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial \vartheta} + \ldots\right]\right\};
\end{aligned}
$$

dabei folgen die durch Punkte angedeuteten Glieder aus den ersten durch cyklische Vertauschung der a, b, c. —

Die vier Gleichgewichtsbedingungen (58) können, wie früher die analogen, in dem Bereich ihrer Gültigkeit differentiiert werden. Die erste von ihnen gibt z. B

$$
(68)\qquad \frac{\partial(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)})}{\partial p} dp + \frac{\partial(\zeta_1^{(a)} - \zeta_1^{(b)})}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}} dq^{(a)} - \frac{\partial \zeta_1^{(b)}}{\partial q^{(b)}} dq^{(b)} = 0;
$$

analoges liefern die andern drei.

Man erkennt, daß es nicht möglich ist, diese Bedingungen durch die in (67) definierten Umwandlungsgrößen dV und $\bar{d}\Omega$ auszudrücken, wie solches in dem Fall eines monovarianten Systems mit einer Komponente anging. Hierauf beruht, daß für das vorliegende Problem allgemeine Folgerungen von Bedeutung kaum zu ziehen sind, die Formeln erst anwendbar werden, wenn man entweder das System vereinfacht oder aber spezielle Ansätze für die Potentiale zur Anwendung bringt. Wir wollen hier zunächst den ersteren Weg einschlagen.

§ 65. In zwei Phasen kommt nur je eine Komponente vor.

Der einfachste innerhalb der vorliegenden Problemstellung mögliche Fall ist der, daß die eine Komponente (1) nur in der einen Phase (a) in merklicher Menge auftritt, $q^{(b)}$ und $q^{(c)}$ also gleich Null gesetzt werden können. Ein Beispiel bietet eine Salzlösung mit koexistierendem Dampf und Eis.

Hier bleiben von den vier Gleichgewichtsbedingungen (58) nur die beiden

$$\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)} = \zeta_2^{(c)} \tag{69}$$

übrig, die den Zusammenhang zwischen p, ϑ und $q^{(a)}$ bestimmen, also eine Gleichgewichtskurve in einem $p\vartheta q^{(a)}$-System darstellen. Sondert man sie in

$$\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}, \quad \zeta_2^{(b)} = \zeta_2^{(c)}, \tag{70}$$

so enthält die zweite $q^{(a)}$ gar nicht, bestimmt also das Gleichgewicht der reinen Substanz (2) in den Phasen (b) und (c); im $p\vartheta q^{(a)}$-System ergibt sie eine Cylinderfläche mit zur $q^{(a)}$-Achse parallelen Kanten, deren Schnitt mit der Oberfläche von der Gleichung $\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}$ die Gleichgewichtskurve bildet.

Die Formeln (67) nehmen zugleich die Gestalt an

$$\begin{aligned} -dV &= \frac{\sigma q^{(a)}}{D} \frac{\partial(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial p}, \\ +\bar{d}\Omega &= \frac{\sigma\vartheta q^{(a)}}{D} \frac{\partial(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial\vartheta}, \end{aligned} \tag{71}$$

wobei nach (65)

$$D/q^{(a)} = (\gamma - \beta) \quad \text{ist.}$$

Nimmt man $\alpha = 0$, $\beta = 0$, $\gamma = 1$, so wird nach (64) $\sigma = dm_2^{(c)}$, und wenn man noch die auf den Eintritt der Masseneinheit in die Phase (c) bezogenen Größen

$$\frac{dV}{dm_2^{(c)}} = u_2^{(c)}, \quad \frac{d\Omega}{dm_2^{(c)}} = \lambda_2^{(c)} \tag{72}$$

einführt, erhält man

$$-u_2^{(c)} = \frac{\partial\,(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial p}, \quad \lambda_2^{(c)} = \vartheta\,\frac{\partial\,(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial \vartheta}. \tag{73}$$

$u^{(c)}$ und $\lambda^{(c)}$ sind hiernach dieselben Größen, die für den Übergang zwischen den allein vorhandenen Phasen (b) und (c) der reinen Komponente (2) maßgebend sind, und ein anderer Übergang ist hier bei konstanten p, ϑ, $q^{(a)}$ auch nicht möglich.

Die Differentiation der beiden Formeln (70) innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches liefert

$$\begin{aligned} &\frac{\partial\,(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial p}\,dp + \frac{\partial\,(\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta}\,d\vartheta + \frac{\partial\,\zeta_2^{(a)}}{\partial q^{(a)}}\,dq^{(a)} = 0, \\ &\frac{\partial\,(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial p}\,dp + \frac{\partial\,(\zeta_2^{(b)} - \zeta_2^{(c)})}{\partial \vartheta}\,d\vartheta = 0. \end{aligned} \tag{74}$$

Letztere Formel geht wegen (73) über in

$$\lambda_2^{(c)}\,d\vartheta = u_2^{(c)}\,\vartheta\,dp, \tag{75}$$

die der Clapeyron-Clausiusschen Formel (24) auf S. 31 genau entspricht. Das Verhältnis zwischen den Zuwachsen dp und $d\vartheta$, die einem Fortschreiten längs der Gleichgewichtskurve entsprechen, ist hiernach vollständig durch Volumenänderung und Wärmeaufnahme der Komponente (2) beim Übergang aus der Phase (b) in die Phase (c) bestimmt.

Dies darf natürlich nicht so verstanden werden, als ob immer eine Massenumsetzung nur zwischen den Phasen (b) und (c) stattfände. Bei geändertem p und ϑ ist das Gleichgewicht dieser Phasen mit der Phase (a) gestört, und es bedarf eines Massenaustausches mit dieser, um das Mischungsverhältnis auf den den neuen Verhältnissen entsprechenden Gleichgewichtswert zu bringen. Formel (74[1]) bestimmt das dazu erforderliche Inkrement $dq^{(a)}$. —

Fehlt in der Phase (b) wiederum die Komponente (1), in der Phase (c) aber (2), so ist $q^{(b)}$ verschwindend, $q^{(c)}$ aber unendlich.

Von den Gleichgewichtsbedingungen (58) bleiben allein

$$\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(c)}, \quad \zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}. \tag{76}$$

Ein Beispiel liefert eine Salzlösung, die mit Dampf und dem festen Salz koexistiert.

Hier wollen wir in (67) nur die in $q^{(c)}$ oder $q^{(a)} q^{(c)}$ multiplizierten Glieder beibehalten, also schreiben

$$\begin{aligned} dV &= \frac{\sigma q^{(c)}}{D} \left\{ q^{(a)} \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial p} - \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial p} \right\}, \\ -d\Omega &= \frac{\sigma \vartheta q^{(c)}}{D} \left\{ q^{(a)} \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta} \right\}, \end{aligned} \tag{77}$$

während nach (65)

$$D / q^{(c)} = (\beta - \alpha)$$

wird. Nimmt man $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = 0$, so wird nach (64) $\sigma = dm_2^{(b)}$ und, wenn man die auf den Eintritt der Masseneinheit in die Phase (b) bezogenen Größen

$$\frac{dV}{dm_2^{(b)}} = u_2^{(b)}, \quad \frac{d\Omega}{dm_2^{(b)}} = \lambda_2^{(b)} \tag{78}$$

einführt, ergibt sich

$$\begin{aligned} u_2^{(b)} &= q^{(a)} \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial p} - \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial p}, \\ -\frac{\lambda_2^{(b)}}{\vartheta} &= q^{(a)} \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial \vartheta} - \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta}. \end{aligned} \tag{79}$$

Aus den Formeln (76) folgt durch Differentiation innerhalb des Gültigkeitsbereiches

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial p} dp + \frac{\partial (\zeta_1^{(c)} - \zeta_1^{(a)})}{\partial \vartheta} d\vartheta - \frac{\partial \zeta_1^{(a)}}{\partial q^{(a)}} dq^{(a)} &= 0, \\ \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial p} dp + \frac{\partial (\zeta_2^{(a)} - \zeta_2^{(b)})}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial \zeta_2^{(a)}}{\partial q^{(a)}} dq^{(a)} &= 0. \end{aligned} \tag{80}$$

Faßt man diese beiden Gleichungen mit den Faktoren $q^{(a)}$ und -1 zusammen und benutzt die Beziehungen (79), sowie die fundamentale Formel (8), so erhält man, analog zu (75),

$$\lambda_2^{(b)} d\vartheta = u_2^{(b)} \vartheta \, dp. \tag{81}$$

Hier haben aber die $u_2^{(b)}$ und $\lambda_2^{(b)}$ kompliziertere Bedeutung und bestimmen sich nach (79) durch die Umsetzungen zwischen allen drei Phasen.

Ohne Kenntnis der Potentiale $\zeta_h^{(i)}$ lassen sich diese Resultate nicht weiter verwerten.

§ 66. Vier koexistierende Phasen.

Koexistieren die vier Phasen (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), so gelten nach (14) die sechs Gleichgewichtsbedingungen

$$(82) \qquad \zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)} = \zeta_1^{(c)} = \zeta_1^{(d)}, \quad \zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)} = \zeta_2^{(c)} = \zeta_2^{(d)}.$$

Dieselben enthalten sechs Variable, nämlich p, ϑ, $q^{(a)}$, $q^{(b)}$, $q^{(c)}$, $q^{(d)}$, deren Werte durch die Bedingungen im allgemeinen vollständig bestimmt sind. Stellt man die Vorgänge, wie auf S. 194 (obwohl unvollständig), in einem $p\vartheta$-System dar, so wird durch die Formeln (82) ein Punkt gegeben, der hier ein vierfacher ist und sich als Schnittpunkt der früher erwähnten Gleichgewichtskurven für je drei Phasen darstellt. Die Anzahl der sich im Gleichgewichtspunkt schneidenden Grenzkurven ist im allgemeinen jetzt vier, da je vier Gleichungen von der Form (58) — zwei für die Komponente (1) und zwei für (2) — eine Grenzkurve bestimmen, und bei diesen die vier Phasenkombinationen

$$abc, \; abd, \; acd, \; bcd$$

möglich sind. Der Punkt (*abcd*) ist also in doppeltem Sinne ein vierfacher zu nennen.

Ist der Charakter der Grenzkurven, die in dem vierfachen Punkt sich schneiden, nach dem Vorstehenden festgestellt, so gilt nicht auch gleiches bezüglich der durch sie begrenzten Gebiete zweier koexistierender Phasen. Da auf jeder Grenzkurve drei Phasen zusammen bestehen, und die durch sie getrennten Flächen eine Phase gemeinsam haben müssen, so ergeben sich jedesmal drei verschiedene Möglichkeiten, je nachdem die erste, die zweite oder die dritte jener Phasen die gemeinsame ist. Die umstehenden Figuren geben hiervon eine Anschauung. Man erkennt leicht, daß (bis auf die ihnen spiegelbildlich entsprechenden Fälle) die in denselben dargestellten Verteilungen die einzig möglichen sind. Denn die Reihenfolgen der Buchstaben

abdca, abcda, acbda

und die entgegengesetzten erschöpfen alle Möglichkeiten und sie sind bezüglich der auf den Grenzkurven gemeinsamen Komponenten in den Figuren 35 bei Linksumlaufung des vierfachen Punktes realisiert.

Wie in dem Falle nur einer Komponente die Grenzkurven im dreifachen Punkt nicht endeten, so setzen sich dieselben auch hier durch den vierfachen Punkt hindurch fort, als Grenzen zwischen metastabilen Zweiphasengebieten und somit als geometrische Orte des metastabilen Gleichgewichtes zwischen drei Phasen. —

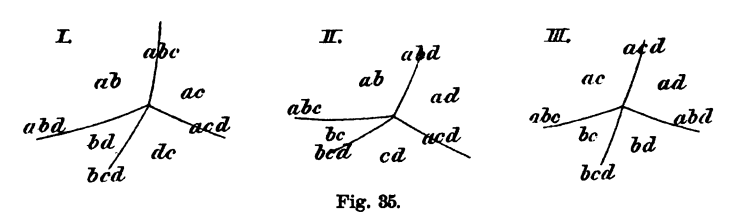


Fig. 35.

Was die Massen $m_h^{(i)}$ der Komponenten in den verschiedenen Phasen angeht, so ist deren Zahl acht, während zwischen ihnen sechs Bedingungen bestehen, nämlich die vier Formeln, welche die Mischungsverhältnisse definieren,

$$m_1^{(i)}/m_2^{(i)} = q^{(i)},$$

und die zwei, welche die Gesamtmasse jeder Komponente bestimmen,

$$\sum_i m_h^{(i)} = M_h .$$

Es können also innerhalb des Gleichgewichtes die Massen auf zweifach unendliche Weise variiert, zwei der $m_h^{(i)}$ nämlich willkürlich vorgeschrieben werden.

Aus den allgemeinen Formeln

$$Z = \sum_i (m_1^{(i)}\zeta_1^{(i)} + m_2^{(i)}\zeta_2^{(i)}), \quad i = a, b, c, d, \tag{83}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial p} = V, \quad \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} = -H,$$

$$V_{12} = V_2 - V_1, \quad \Omega_{12} = \vartheta(H_2 - H_1),$$

deren letzte eine isotherme reversible Umwandlung voraus-

setzt, ergeben sich die Volumenänderung und die Wärmeaufnahme, die alle derartigen Umwandlungen begleiten.

Eine geschlossene Zustandsänderung, die den vierfachen Punkt unendlich nahe umgibt, liefert für die Summe der mit der Überschreitung der vier Grenzkurven verbundenen Volumenänderungen und Wärmeaufnahmen den Wert Null. Diese Beziehungen entsprechen den Formeln (29) auf S. 34; sie gestatten aber wegen der größeren Komplikation der Verhältnisse hier nicht ähnliche Verwertungen, wie sie oben möglich waren.

II. Abschnitt.

Einführung spezieller Ansätze in die Theorie binärer Gemische.

---

§ 67. Heranziehung der den natürlichen Mischungsvorgang begleitenden Erscheinungen.

In dem vorigen Abschnitte ist die Theorie des Gleichgewichts zwischen verschiedenen Phasen eines Systems von zwei Komponenten so weit entwickelt, als dies ohne Benutzung spezieller Ansätze für die Potentiale anging. Mehr noch, als bei dem früheren Problem einfacher Körper, bildete aber hier die Unbekanntschaft mit dem Gesetz der Potentiale $\zeta_h^{(i)}$ eine schwere Fessel; die in den wichtigsten Formeln auftretenden Differentialausdrücke waren jetzt häufig mit anschaulichen und direkt beobachtbaren physikalischen Größen gar nicht in Verbindung zu bringen, und die Formeln gestatteten daher zunächst oft keine direkte Anwendung.

Indessen bietet die Aufgabe, für die Potentiale $\zeta_h^{(i)}$ mathematische Ausdrücke zu gewinnen, beträchtliche Schwierigkeiten. In der Tat, wenn schon über die Potentiale *einfacher* Körper die Beobachtung bisher nur unvollkommen Aufschluß gegeben hat, so gilt gleiches bei den jetzt betrachteten Systemen, den binären Gemischen, wo eine Unabhängige (das Mischungsverhältnis) *mehr* in Betracht kommt, in noch erhöhtem Maße, und die etwa zu machenden Ansätze werden hier zugleich komplizierter und unsicherer sein, als in den früheren Fällen.

Bei den folgenden, auf die Ableitung derartiger Ansätze bezüglichen Überlegungen wollen wir, soweit es sich nur um *eine* Phase handelt, der Einfachheit halber wieder in

den Symbolen den oberen (die Phase charakterisierenden) Index fortlassen, also z. B. ζ_h, m_h, v_h, ... an Stelle der früheren $\zeta_h^{(i)}$, $m_h^{(i)}$, $v_h^{(i)}$ ... benutzen. —

Die natürliche Grundlage für die Bestimmung der Potentiale einer Komponente in einem Gemisch bietet immer, und ganz besonders dann, wenn die einzelne Komponente bei dem gegebenen p und ϑ in der betreffenden Phase wenigstens metastabil bestehen kann, das Potential derselben Komponente im isolierten Zustande. Es entsteht somit die Frage, ob und wie sich das Potential eines Gemisches aus dem seiner noch isolierten Bestandteile ableiten läßt.

Da der Vorgang der Mischung im allgemeinen irreversibel ist, sich nämlich nach Herstellung der Berührung zwischen den Komponenten von selbst abspielt, so sind zunächst nur Formeln heranzuziehen, die auch für irreversible Vorgänge Geltung haben. Von dergleichen erhielten wir auf S. 6

$$\text{(84)}\qquad \frac{\partial}{\partial p}(Z_2 - Z_1) = V', \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{Z_2 - Z_1}{\vartheta}\right) = -\frac{\Omega'}{\vartheta^2};$$

in ihnen stellen Z_1 und Z_2 die Potentiale desselben Systems in zwei verschiedenen Zuständen (1) und (2) dar, und zwar sind diese Zustände, wie auch der sie verbindende Übergang, in der ersten Gleichung ganz beliebig, in der zweiten sind die Enddrucke und -temperaturen notwendig gleich, und der Übergang muß bei konstantem Druck verlaufen; V' und Ω' sind die den Übergang von (1) nach (2) begleitenden Volumenvergrößerungen und Wärmeaufnahmen.

Nach dem Gesagten ist bei Systemen, die noch von anderen Variabeln als p und ϑ abhängen, der Weg des Überganges in weitem Umfange frei gelassen. Handelt es sich z. B. um die Bildung eines Gemisches von zwei Komponenten, so ist es für die Werte von Ω' (wie von V') ohne Belang, ob der Mischungsvorgang in einem allmählichen Zusetzen der Komponente (1) zu der gesamten Masse von (2) besteht, oder ob umgekehrt oder ob irgendwie anders verfahren wird. Maßgebend sind (außer Art und Masse der beiden Komponenten) nur die Werte des konstant erhaltenen Druckes p und der einander gleichen Anfangs- und Endtemperaturen ϑ_1 und ϑ_2, während die Zwischentemperaturen keinen Einfluß auf die Werte von Ω' (wie von V') üben.

Wir wollen für ein Wertsystem p und $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta$ die V' und Ω' als aus Beobachtungen abgeleitet annehmen. Dann liefert (84) nach Division der ersten Formel durch ϑ

$$\frac{Z_2 - Z_1}{\vartheta} = \int \left(\frac{V'}{\vartheta} dp - \frac{\Omega'}{\vartheta^2} d\vartheta \right) + K',$$

wo K' weder p noch ϑ enthält.

Wählt man also für Z_1 die Summe der Potentiale der noch getrennten Komponenten, für Z_2 das Potential Z des Gemisches, so ergibt sich hiernach

$$(85)\quad Z = (m_1 \zeta_{10} + m_2 \zeta_{20}) + \vartheta \left[\int \left(\frac{V'}{\vartheta} dp - \frac{\Omega'}{\vartheta^2} d\vartheta \right) + K' \right].$$

Dabei bezeichnen ζ_{10} und ζ_{20} die spezifischen Potentiale der Komponenten (1) und (2) im isolierten Zustande bei gleichen p und ϑ; K' ist nur von dem Mischungsverhältnis $q = m_1/m_2$ abhängig.

Ist die die Mischung begleitende Volumenänderung und Wärmeaufnahme als Funktion von p, ϑ und dem Mischungsverhältnis q bekannt, so läßt sich hiernach das Potential des Gemisches aus dem der isolierten Komponenten bei gleichem p und ϑ bis auf ein additives Produkt aus einer unbekannten Funktion von q in ϑ berechnen.

Von dieser Funktion K' kann man allgemein nur dies aussagen, daß sie für $q = 0$ oder ∞, resp. $c_1 = 0$ oder $c_2 = 0$ (falls diese Grenzfälle innerhalb der untersuchten Phase überhaupt erreichbar sind) verschwinden muß; denn in diesen Fällen reduziert sich das Gemisch auf die reine Komponente (2) oder (1), und es verschwindet gleichzeitig V' und Ω'. Man wird K' im allgemeinen passend durch eine angemessen abgekürzte Reihenentwicklung darstellen.

Was V' und Ω' angeht, so folgt aus (84) durch Elimination von $Z_2 - Z_1$

$$\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{V'}{\vartheta} \right) = - \frac{\partial \Omega'}{\partial p}.$$

Betrachtet man nun, wie in vielen Fällen zulässig, für flüssige und feste Körper die Änderungen des Volumens mit Druck und Temperatur als unmerklich, so ist für jene Körper auch V' von p und ϑ unabhängig und somit

(86) $$\frac{\partial \Omega'}{\partial p} = V', \quad \Omega' = p V' + W',$$

wobei W' eine Funktion von ϑ und q bezeichnet und die Umwandlungswärme nach Abzug der Kompensation für die äußere Arbeit darstellt. Hieraus folgt, wenn $\int (W'/\vartheta^2)\, d\vartheta = W^0$ gesetzt wird,

(87) $$\begin{aligned} Z &= m_1 \zeta_{10} + m_2 \zeta_{20} + V'p - \vartheta (W^0 - K') \\ &= m_1 \zeta_{10} + m_2 \zeta_{20} + (m_1 + m_2) Q \end{aligned}$$

worin Q eine Abkürzung ist.

Eine direkte Beobachtung der Verbindungswärme Ω' resp. W' kann man unter Umständen umgehen. Zwar gilt die Beziehung (27) von S. 32, welche die spezifischen Wärmen γ_p in den beiden Zuständen mit Umwandlungswärme und Volumenänderung verknüpft, streng nur in dem Fall, daß diese Zustände nebeneinander im Gleichgewicht bestehen, also ihre Potentiale einander gleich sind; aber eine analoge Formel gilt angenähert auch allgemein, wenn nur bei der Umwandlung, wie auch bei einer Temperaturänderung, eine unmerkliche oder aber eine vom Wege nahezu unabhängige äußere Arbeit geleistet wird, wie dies bei festen und flüssigen Körpern in der Regel angenommen werden darf.

In diesem Falle ist nämlich nach der Energiegleichung für eine und dieselbe Umwandlung, die auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt wird, der Aufwand an Wärme gleich. Führt diese Umwandlung nun von den getrennten Komponenten bei den Argumenten p und ϑ_0 zu dem Gemisch bei p und ϑ, und wird das eine Mal zuerst die Umwandlung und dann die Erwärmung, das andere Mal erst die Erwärmung und dann die Umwandlung vorgenommen, so gibt obiges

$$\Omega'_0 + M \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \gamma\, d\vartheta = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} (m_1 \gamma_1 + m_2 \gamma_2)\, d\vartheta + \Omega';$$

man kann somit aus dem Wert Ω'_0 für eine Temperatur den Ω' für jede andere berechnen, wenn die spezifischen Wärmen $\gamma, \gamma_1, \gamma_2$ des Gemisches und der Komponenten (die bei festen und flüssigen Körpern in Annäherung mit den für konstanten Druck geltenden γ_p identifiziert werden dürfen) als Funktionen von ϑ (und p) bekannt sind. Darf man die letzteren Größen als konstant betrachten, so wird Ω' eine

lineäre Funktion der Temperatur, und Gleichung (85) gewinnt nach Division durch $m_1 + m_2$ und Einführung der Konzentrationen $c_1 = m_1/(m_1 + m_2)$, $c_2 = m_2/(m_1 + m_2)$ die in (87) enthaltene Form

$$(88) \qquad \begin{aligned} \zeta &= c_1 \zeta_{10} + c_2 \zeta_{20} + Fp - G\vartheta \ln(\vartheta) + K\vartheta + L \\ &= c_1 \zeta_{10} + c_2 \zeta_{20} + Q, \end{aligned}$$

worin nun F, G, K, L nur noch das Mischungsverhältnis enthalten und bis auf K als durch Beobachtungen bestimmbar gelten können.

Ist der Vorgang der Mischung weder von Volumenänderung, noch von Wärmeaufnahme begleitet, so ist F, K, L gleich Null, und Q reduziert sich auf $K\vartheta$. Allgemein gilt nämlich nach (84)

$$(89) \qquad \frac{\partial Q}{\partial p} = U, \quad \frac{\partial Q/\vartheta}{\partial \vartheta} = -\frac{A}{\vartheta^2},$$

wobei U und A sich auf die Masseneinheit des Gemisches beziehen. —

Für die Potentiale ζ_1 und ζ_2 der beiden Komponenten innerhalb des Gemisches können wir nunmehr nach (88) setzen

$$(90) \quad Z = m_1 \zeta_1 + m_2 \zeta_2, \quad \zeta_1 = \zeta_{10} + Q_1, \quad \zeta_2 = \zeta_{20} + Q_2,$$

wobei wegen (9) und (10) gilt

$$(91) \qquad \begin{aligned} Q_1 &= Q + (1+q)\frac{\partial Q}{\partial q} = Q - c_2 \frac{\partial Q}{\partial c_2}, \\ Q_2 &= Q - q(1+q)\frac{\partial Q}{\partial q} = Q - c_1 \frac{\partial Q}{\partial c_1}, \\ Q &= Q_1 c_1 + Q_2 c_2; \end{aligned}$$

für manche Zwecke ist es auch bequem, unter Benutzung der Abkürzung $(1+q)Q = (Q)$ zu schreiben

$$(92) \qquad Q_1 = \frac{\partial (Q)}{\partial q}, \quad Q_2 = -q^2 \frac{\partial (Q)/q}{\partial q}.$$

Die Q_h haben nach (88) bei den gemachten Annahmen für feste und flüssige Gemische die Form

$$(93) \qquad Q_h = F_h p - G_h \vartheta \ln(\vartheta) + K_h \vartheta + L_h,$$

wobei die F_h, G_h, K_h, L_h Funktionen von q allein bezeichnen,

die mit Ausnahme von K_h als durch die oben beschriebenen Beobachtungsmethoden bestimmbar gelten dürfen.

Für die ζ_{h0} darf man in vielen Fällen nach Formel (74) auf S. 62 setzen

$$\zeta_{h0} = T_h + p v_{h0}, \tag{94}$$

wobei T_h nur ϑ enthält und v_{h0} als von p und ϑ merklich unabhängig gelten kann.

§ 68. Änderung des Mischungsverhältnisses durch Vermehrung der Masse einer Komponente.

Wir schließen an diese Betrachtung des natürlichen Mischungsvorganges eine Bemerkung über die, eine Änderung des Mischungsverhältnisses begleitende Volumenänderung und Wärmeaufnahme.

Es sei in einem Zustand (α) von der Komponente (1) die Masse m_1, von (2) die Masse m_2 in dem Gemisch, außerdem von (1) die Masse m_1' isoliert vorhanden. In dem Zustand (β) sei die Masse m_1' gleichfalls dem Gemisch zugefügt. Nach den Bemerkungen auf S. 203 über die Unabhängigkeit der Werte V' und Ω' vom Wege des Überganges gilt hier nun ohne weiteres

$$V_\beta' = V_\alpha' + V_{\alpha\beta}', \quad \Omega_\beta' = \Omega_\alpha' + \Omega_{\alpha\beta}',$$

wobei V_α', Ω_α' und V_β', Ω_β' die auf die Herstellung der Zustände (α) und (β), $V_{\alpha\beta}'$, $\Omega_{\alpha\beta}'$ die auf den Übergang von (α) nach (β) bezüglichen Größen sind. Dabei ist

$$V_\alpha' = M_\alpha U_\alpha, \quad V_\beta' = M_\beta U_\beta, \quad \Omega_\alpha' = M_\alpha \Lambda_\alpha, \quad \Omega_\beta' = M_\beta \Lambda_\beta,$$

wobei M_α, M_β die je im gemischten Zustand befindlichen Gesamtmassen, die U und Λ aber die bei der Herstellung der Masseneinheit der betreffenden Gemische stattfindenden Volumenänderungen und Wärmeaufnahmen bezeichnen. Wir erhalten somit

$$V_{\alpha\beta}' = M_\beta U_\beta - M_\alpha U_\alpha, \quad \Omega_{\alpha\beta}' = M_\beta \Lambda_\beta - M_\alpha \Lambda_\alpha, \tag{95}$$

wobei die U und Λ durch (89) gegeben sind.

Ist die zugefügte Masse $m_1' = \delta m_1$ unendlich klein, handelt es sich also um eine unendlich kleine Änderung des Mischungsverhältnisses, so mag gesetzt werden

$$V'_{\alpha\beta} = M\delta v, \quad \Omega'_{\alpha\beta} = M\delta\omega,$$

wodurch dann resultiert

$$\delta v = \frac{\delta m_1}{M}\frac{\partial MU}{\partial m_1}, \quad \delta\omega = \frac{\delta m_1}{M}\frac{\partial MA}{\partial m_1},$$

oder auch, da die Masse m_2 der Komponente (2) nicht variiert und $M = (1+q)m_2$ ist,

$$(96) \qquad \delta v = \frac{\delta q}{(1+q)}\frac{\partial(1+q)U}{\partial q}, \quad \delta\omega = \frac{\delta q}{(1+q)}\frac{\partial(1+q)A}{\partial q}.$$

Nun gelten für U und A die Formeln (89); wir erhalten somit bei Einführung der Abkürzung

$$(1+q)\,Q = (Q)$$

als schließliches Resultat

$$(97) \qquad \delta v = \frac{\delta q}{1+q}\frac{\partial^2 (Q)}{\partial q \partial p}, \quad \delta\omega = -\frac{\vartheta^2 \delta q}{1+q}\frac{\partial^2 (Q)/\vartheta}{\partial q \partial \vartheta}.$$

Hierin beziehen sich δv und $\delta\omega$ auf die Masseneinheit des veränderten Gemisches. Wenn erwünscht, kann man dabei das Mischungsverhältnis q durch die Konzentrationen ersetzen. So gilt z. B.

$$\delta v = c_2 \delta c_2 \frac{\partial^2 (Q)}{\partial c_2 \delta p}, \quad \delta\omega = -\vartheta^2 c_2 \delta c_2 \frac{\partial^2 (Q)/\vartheta}{\partial c_2 \partial \vartheta}.$$

Die Funktion Q, die bei der Herstellung der Gemische eingeführt wurde, bestimmt hiernach auch die Vorgänge, welche eine Änderung des Mischungsverhältnisses begleiten, und kann umgekehrt bis zu einem gewissen Grade aus der Beobachtung jener Vorgänge abgeleitet werden.

Ist die Komponente (1) ein Lösungsmittel, so stellt der oben betrachtete Vorgang eine Verdünnung, ist sie die gelöste Substanz, so eine Verstärkung der Lösung dar.

§ 69. Der Fall eines reversibel verlaufenden Mischungsvorganges; halbdurchlässige Wände.

Im vorstehenden haben wir zur Berechnung des Potentiales eines binären Gemisches aus den Potentialen der isolierten Komponenten an die Erscheinungen angeknüpft,

welche den natürlichen, irreversibel verlaufenden Mischungsvorgang begleiten. Dieser Weg führte unter keinen Umständen zur vollständigen Bestimmung der gesuchten Größe, sondern ließ ein additives Produkt aus der Temperatur in eine Funktion des Mischungsverhältnisses unbestimmt. Wir wollen jetzt untersuchen, ob man in den Fällen weiter gelangen kann, wo der Mischungsvorgang reversibel geführt, also mit Aufwendungen von entgegengesetztem Vorzeichen rückgängig gemacht werden kann.

Schon wiederholt haben wir uns in diesen Untersuchungen mit Vorgängen beschäftigt, die nur ideale Grenzfälle von in der Natur wirklich vorkommenden darstellen. Dergleichen Grenzübergänge, wie sie z. B. zur Einführung reversibler Prozesse und idealer Gase schon Bd. I, S. 104 und (117) eingeführt waren, sind natürlich mitunter bis zu einem gewissen Grade hypothetisch, weil man nicht immer sicher sein kann, daß bei dem Übergang keine physikalische Unmöglichkeit gesetzt wird. In solchen Fällen muß man nachträglich durch Vergleichung der sich ergebenden Konsequenzen mit der Erfahrung einen indirekten Beweis für die Zulässigkeit der Annahme zu erbringen versuchen.

Reversibel ausführbare Mischungen sind Vorgänge, die in Strenge und Vollständigkeit bisher nicht realisiert sind und die demgemäß als ideale Grenzfälle angesehen werden müssen. Die Hilfsmittel, dieselben (wenigstens in der Vorstellung) auszuführen, sind die sogenannten halbdurchlässigen Zwischenwände.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß gewisse Körper gleichzeitig für einzelne Substanzen in hohem Grade, für andere nur sehr wenig durchlässig sind. Ein glühendes Platinblech läßt Wasserstoff sehr leicht hindurch, während es für andere Gase fast undurchdringlich ist. Tierische Membranen sind für Wasser sehr durchlässig, halten aber viele darin lösbare Körper fast vollständig zurück.

Wir wollen die Annahme machen, es existierten Zwischenwände, die für gewisse Substanzen als absolut undurchlässig gelten können, während sie anderen nur einen Reibungswiderstand bieten, der zwar den Eintritt des Gleichgewichtes verzögert, aber nicht in Betracht kommt, wo, wie bei allen

reversibeln Vorgängen, die Änderungen unendlich langsam stattfinden. Wir werden später erkennen, daß die strenge Erfüllung dieser Annahme nicht möglich ist, und daß jede Zwischenwand für jede Substanz eine (gleichviel wie kleine) Durchlässigkeit besitzen muß; damit die Wand als undurchlässig gelten kann, muß somit durch sie von den betreffenden Substanzen selbst in unendlich langen Zeiten nur unmerklich wenig hindurchtreten. Die Berechtigung einer solchen Festsetzung erscheint nicht so ganz zweifellos; es bedürfen die durch ihre Verwendung gewonnenen theoretischen Resultate demgemäß also jedenfalls der Prüfung durch die Beobachtung.

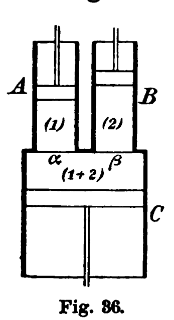


Fig. 36.

Wir betrachten ein Gefäß (Fig. 36) mit dem Gemisch aus den Komponenten (1) und (2), welches durch eine für (2) undurchlässige Wand (α) von einer nur (1) enthaltenden und durch eine für (1) undurchlässige Wand (β) von einer nur (2) enthaltenden Kammer getrennt ist. In dem ersteren Raum vom Volumen $V_{12} = V$ herrsche der Druck $p_{12} = p$, in den beiden letzteren von den Volumina V_1 und V_2 resp. der Druck p_1 und p_2, welche beide durch geeignete Stempel A, B, C hervorgebracht und verändert werden können.

Eine Verschiebung aller drei Stempel bewirkt dann in reversibler Weise die Mischung oder Trennung der Komponenten. In der Tat, steht anfangs der Stempel C ganz oben an α und β, so daß $V_{12} = 0$ ist, und nehmen auch A und B hohe Positionen ein, so wird eine Senkung aller drei Stempel bei mit den innern Drucken gleichen Außendrucken die Komponenten aus V_1 und V_2 nach V_{12} und somit zur Mischung bringen, wobei das Mischungsverhältnis durch die Drucke p_1 und p_2 geregelt werden wird. Die entgegengesetzte Bewegung bringt mit entgegengesetztem Arbeitsaufwand die Entmischung des erzeugten Gemisches hervor.

Darf man bei unendlich langsamem Operieren von den Widerständen in den semipermarabeln Wänden absehen, so sind die Arbeiten in gewohnter Weise aus den Gleichgewichtsdrucken zu berechnen.

Molekulare Attraktionen der Wände auf die eingeschlossenen Substanzen, die zu Kondensationen an deren

Oberflächen führen können, sind hier ein für allemal schon dadurch ignoriert, daß die Massen als den Volumina proportional betrachtet werden; wollte man dergleichen in den kapillaren Kanälen der halbdurchlässigen Wände trotzdem in Betracht ziehen, so würden sie doch bei der Berechnung der Arbeit nicht zu berücksichtigen sein, da für diese nur die Änderungen der Potentiale jener Kräfte auf die Flüssigkeiten maßgebend sind und diese Potentiale sich beim Hindurchtritt irgend welcher Massen nicht ändern.

Die Bedingung des Gleichgewichtes ist nach S. 4 durch die Gleichung

$$\delta E = \delta A + \vartheta \delta H$$

gegeben; hierin ist $E = E_{12} + E_1 + E_2$, $H = H_{12} + H_1 + H_2$, wobei die drei Glieder sich auf die drei Gefäße in Fig. 36 beziehen; ferner gilt

$$\delta A = -p_{12}\delta V_{12} - p_1 \delta V_1 - p_2 \delta V_2 .$$

Setzt man auch

$$Z_{12} = E_{12} + p_{12} V_{12} - \vartheta H_{12}, \ldots$$

und

$$Z_{12} + Z_1 + Z_2 = Z,$$

so gibt dies

$$\delta Z = V_{12}\delta p_{12} + V_1 \delta p_1 + V_2 \delta p_2 - H\delta\vartheta, \tag{98}$$

woraus als Gleichgewichtsbedingung in der S. 4 gezeigten Weise folgt

$$\delta_{p\vartheta} Z = 0; \tag{99}$$

der Index p fordert dabei eine Konstanz aller drei Drucke bei der Variation.

Nun ist

$$Z_{12} = \zeta_1 m_1 + \zeta_2 m_2, \quad Z_1 = \zeta_{10} m_{10}, \quad Z_2 = \zeta_{20} m_{20},$$

wobei m_1 und m_2 die Massen der beiden Komponenten innerhalb V_{12}, m_{10} und m_{20} diejenigen in den Volumina V_1 und V_2 bezeichnen. Da nun die Beziehungen

$$m_1 + m_{10} = M_1, \quad m_2 + m_{20} = M_2$$

die Gesamtmassen beider Komponenten vorschreiben, so liefert uns die S. 26 angewendete Methode als Gleichgewichtsbedingungen die Formeln

$$\zeta_1 = \zeta_{10}, \quad \zeta_2 = \zeta_{20}.$$

Dies sind formal dieselben Gleichungen, als wenn die drei Phasen in unmittelbarem Kontakt wären; aber ihre Bedeutung ist dadurch geändert, daß der Wert des Druckes jetzt nicht in allen vier Funktionen der gleiche ist, sondern $p_{12} = p$ in ζ_1 und ζ_2, p_1 in ζ_{10}, p_2 in ζ_{20}, welcher Unterschied deutlich hervortritt, wenn man die letzten Formeln unter Angabe der Argumente schreibt:

$$(100) \quad \zeta_1(p_{12}, \vartheta, q) = \zeta_{10}(p_1, \vartheta), \quad \zeta_2(p_{12}, \vartheta, q) = \zeta_{20}(p_2, \vartheta).$$

Hiermit hängt zusammen, daß die beiden Bedingungen für sich allein das Gleichgewicht bei gegebener Temperatur jetzt nicht bestimmen; in der Tat sind vier Unbekannte p_1, p_2, p_{12} und $q = m_1/m_2$ aber nur zwei Formeln vorhanden. Man kann demgemäß hier außer ϑ noch zwei weitere Variable, etwa p_1 und p_2 oder p_{12} und m_1/m_2, willkürlich vorschreiben.

Jedenfalls aber liefern die Gleichungen (100) den Satz, daß, wenn es gelingt, die Komponenten eines Gemisches durch halbdurchlässige Wände getrennt im Gleichgewicht mit dem Gemisch zu halten, dann die Potentiale der getrennten Komponenten denen gleich sind, die sie in dem Gemisch besitzen.

Hieraus folgt eine prinzipiell höchst einfache Methode der Bestimmung der Potentiale für die Komponenten eines binären Gemisches. In der Tat: ist ζ_{10} als Funktion von p_1 und ϑ, ζ_{20} als Funktion von p_2 und ϑ bestimmt, und ist durch Beobachtungen der Zusammenhang zwischen p_1, p_2, p_{12} und m_1/m_2 gefunden, so sind nach (100) ζ_1 und ζ_2 als Funktionen von p_{12}, ϑ und m_1/m_2 bestimmt.

Hierbei mag ein wichtiger Umstand erwähnt werden. Bedingungen von der Form $\zeta_h^{(a)} = \zeta_h^{(b)}$ sind uns schon früher begegnet, aber wir haben sie niemals zur allgemeinen Bestimmung des Potentiales einer Komponente (h) in einer Phase (a) durch dasjenige derselben Komponente in der Phase (b) benutzt. War die Komponente (h) die einzige, so bestimmte die Beziehung $\zeta^{(a)} = \zeta^{(b)}$ ein einfach unendliches System Wertpaare p und ϑ, für welches sie allein Geltung hatte; die Bestimmung von $\zeta^{(a)}$ durch $\zeta^{(b)}$ war in diesem Falle also keine allgemeine. Waren zwei Komponenten (1) und (2) da, so bestimmten die Beziehungen $\zeta_1^{(a)} = \zeta_1^{(b)}$, $\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}$ abermals ein einfach unendliches Wertsystem p, ϑ, q, insofern nur über eine dieser Größen willkürlich verfügt

werden konnte; auch hier lieferten sie keine allgemeine Bestimmung des einen Potentiales durch das andere.

Hier liegen die Verhältnisse anders. Mit den Gleichungen (100) sind alle möglichen Wertsysteme p_{12}, ϑ, q vereinbar; sie gestatten also wirklich, wenn die rechten Seiten bekannt sind, eine Bestimmung der ζ_1 und ζ_2 für alle Werte der Argumente.

§ 70. Bestimmung der Potentiale für die Komponenten eines Gemisches idealer Gase.

Die im vorstehenden entwickelte Methode zur Bestimmung der Potentiale der Komponenten eines binären Gemisches verlangte die Feststellung der Beziehungen zwischen Druck und Mischungsverhältnis des Gemisches einerseits und den Drucken der durch halbdurchlässige Zwischenwände von ihm getrennten Komponenten andrerseits. Eine Ableitung dieses Zusammenhanges durch die Beobachtung allein ist, insbesondere wegen der Unvollkommenheit der wirklichen halbdurchlässigen Wände, im allgemeinen sehr schwierig.

In dem wichtigen Falle indifferenter idealer Gase oder hinreichend dünner Dämpfe, wo der Druck des Gemisches nach der Erfahrung gleich der Summe der Drucke ist, welche die einzelnen gegebenen Massen der Komponenten, für sich allein in dem Gesamtvolumen ausgebreitet, ausüben, kann man eine plausible Hypothese an Stelle der Beobachtung setzen.

Es ist nämlich eine Konsequenz des S. 209 über die halbdurchlässigen Wände Gesagten, daß eine einzige Komponente (1), zu beiden Seiten der für sie durchlässigen Wand befindlich, nur dann im Gleichgewicht verharren kann, wenn (bei gleichem ϑ) ihr Druck p_1 gleich ist; und wenn das Hinzutreten des zweiten Gases diesen Druck nicht ändert, so erscheint es als kaum hypothetisch, daß auch darnach im Falle des Gleichgewichtes der Druck der Komponente (1) zu beiden Seiten der Wand α, derjenige der Komponente (2) zu beiden Seiten der Wand β in Fig. 36 der gleiche ist.

So gelangt man zu dem Satz[1]): Ideale Gase oder hinreichend dünne Dämpfe, die nicht miteinander

[1]) Gibbs, l. c.

reagieren, besitzen in einem Gemisch dasjenige Potential, das ihnen, in dem gleichen Raum bei derselben Temperatur allein bestehend, eigen sein würde. — Die Anzahl der Komponenten spielt bei diesen Betrachtungen offenbar keine Rolle; daher ist in dem Satz ihre Erwähnung auch unterblieben.

Das Potential eines idealen Gases kann man nach (79) auf S. 63 schreiben, da hier die zwei van der Waalsschen Konstanten a und b gleich Null sind und deshalb γ_0 mit γ_p zusammenfällt,

$$\zeta = C - \gamma_p \vartheta [C' + \ln(\vartheta)] + B\vartheta \ln(p), \tag{101}$$

unter C und C' Konstanten verstanden. Nach dem eben Erhaltenen wäre für die Komponente (h) eines Gemisches von (k) idealen Gasen zunächst derselbe Ausdruck nach Vertauschung des Gesamtdruckes p des Gemisches mit dem Partialdruck p_h der Komponente anzuwenden. Da aber, wie oben gesagt,

$$p = \Sigma p_j$$

ist — die Summe über alle Komponenten erstreckt, — und

$$p_j V = m_j B_j \vartheta, \quad pV = \vartheta \Sigma m_j B_j = B\vartheta \Sigma m_j$$

ist, so ergibt sich

$$p_h = \frac{m_h B_h p}{\Sigma m_j B_j},$$

also

$$\begin{aligned} \zeta_h &= C_h - \gamma_{ph} \vartheta [C'_h + \ln(\vartheta)] + B_h \vartheta \ln\left(\frac{m_h B_h p}{\Sigma m_j B_j}\right) \\ &= \zeta_{h0} + B_h \vartheta \ln\left(\frac{m_h B_h}{\Sigma m_j B_j}\right), \end{aligned} \tag{102}$$

wobei ζ_{h0} das Potential der Komponente (h) bei demselben p und ϑ im isolierten Zustande bezeichnet. Und da weiter nach (94^1) $\zeta_h = \zeta_{h0} + Q_h$ gesetzt ist, so wird hier

$$Q_h = B_h \vartheta \ln\left(\frac{m_h B_h}{\Sigma m_j B_j}\right). \tag{103}$$

Die Ausdrücke (103) enthalten die Massen m_k der Komponenten nur in den Produkten $m_k B_k$ mit den bezüglichen Konstanten des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes; infolgedessen kann man vorteilhaft eine neue Bezeichnung einführen.

Bereits auf S. 137 von Bd. I ist benutzt worden, daß das Produkt der Konstanten B_h in das Molekulargewicht μ_h

$$B_h \mu_h = R \tag{104}$$

eine universelle Konstante darstellt. Hierbei ist die Einheit von μ_h willkürlich; wir wollen weiterhin unter μ_h speziell die durch das Molekulargewicht (bei Annahme desselben gleich 2 für H_2) ausgesprochene Anzahl Gramme verstehen, d. h. ein Gramm-Molekül oder kurz ein Mol. In diesem Fall soll R die Gaskonstante heißen; ihr Wert ist in absoluten Einheiten etwa gleich 9,0.10[7].

Drücken wir dann die Masse m_h der Komponente (h) gemäß der Formel

$$m_h = n_h \mu_h \tag{105}$$

durch die Anzahl n_h der in ihr enthaltenen Molen aus, so wird

$$\frac{m_h B_h}{\Sigma m_j B_j} = \frac{n_h}{\Sigma n_j} = k_h, \quad p_h = k_h p, \tag{106}$$

wobei k_h eine neue Bezeichnung, die molekulare Konzentration ist, und es gilt statt (103)

$$Q_h = \vartheta B_h \ln(k_h). \tag{107}$$

Für nur zwei Komponenten erhält man schließlich

$$\left\{\begin{array}{l} \zeta_1 = \zeta_{10} + Q_1, \quad \zeta_2 = \zeta_{20} + Q_2, \\ Q_1 = B_1 \vartheta \ln(k_1), \quad Q_2 = B_2 \vartheta \ln(k_2), \\ Q = c_1 Q_1 + c_2 Q_2 = \vartheta (c_1 B_1 \ln(k_1) + c_2 B_2 \ln(k_2)). \end{array}\right. \tag{108}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese Ausdrücke Q_h den allgemeinen Bedingungen (10) entsprechen.

Beiläufig sei auf eine Identität aufmerksam gemacht, die, wie so manche andere in der Thermodynamik aufgestellte, physikalisches Interesse besitzt. Nach dem zu (100) Gesagten kann man bei dem S. 210 beschriebenen Vorgang ϑ, p und q zu Unabhängigen wählen; es ist dann $\partial p / \partial q = \partial(p_1 + p_2)/\partial q = 0$. Hieraus ergibt sich wegen $V = m_1 B_1 \vartheta / p_1 = m_2 B_2 \vartheta / p_2$ und $m_1 / m_2 = q$ direkt

$$q B_1 \frac{\partial \ln(p_1)}{\partial q} + B_2 \frac{\partial \ln(p_2)}{\partial q} = 0, \tag{109}$$

eine Formel, die Duhem[1]) aufgestellt hat.

---

[1]) Duhem, Ann. de l'école norm. (3) T. 4, S. 9, 1887.

§ 71. Reversible Mischung mit Hilfe vorheriger Verdampfung.

Die im vorstehenden für ideale Gase oder hinreichend dünne Dämpfe erhaltenen Resultate können benutzt werden, um auch für andere Körper die Aufgabe der Bestimmung der Potentiale von Gemischen einen Schritt zu fördern. In der Tat kann man die Mischung von flüssigen und festen Körpern auf dem Umweg über den idealen Gaszustand in folgender Weise reversibel ausführen.

Die beiden Komponenten (1) und (2) sind ursprünglich im festen oder flüssigen Zustand getrennt, und zwar unter dem Druck p und der Temperatur ϑ vorhanden, denen sie schließlich in der Mischung ausgesetzt sein sollen. Wir ändern die Drucke bis zu den der Verdampfung bei der Temperatur ϑ entsprechenden p_{10} und p_{20} und lassen hierauf durch Wärmezufuhr von beiden Komponenten die Massen m_1, m_2 verdampfen, deren Verhältnis dem beabsichtigten Mischungsverhältnis gleich ist. Bei dem letzteren Vorgang bleiben beide Drucke konstant.

Hierauf dilatieren wir beide Dämpfe getrennt isothermisch weiter bis zu den Partialdrucken p_1 und p_2, die dem Gemisch von dem Verhältnis $q = m_1/m_2$ bei der Temperatur ϑ entsprechen, und bringen sie darauf in die Kammern 1 und 2 des Apparates Fig. 36, dessen Mischungsgefäß $(1+2)$ zunächst von dem Stempel C ausgefüllt ist. Durch gleichzeitige Bewegung aller drei Stempel werden dann die Komponenten in dem gewünschten Massenverhältnis in das Mischungsgefäß gebracht und dort bei angemessener Wärmeentziehung zur festen oder flüssigen Phase kondensiert, wobei alle Drucke p_1, p_2, p_{12} konstant bleiben. Schließlich wird der Druck auf das Gemisch bis zu dem Anfangswert p gesteigert.

Für diesen reversibeln isothermischen Vorgang liefert die Energiegleichung die (98) parallelgehende Formel

$$dZ = V_{12}\,dp_{12} + V_1\,dp_1 + V_2\,dp_2, \tag{110}$$

zu deren rechter Seite nur solche Veränderungen einen Anteil geben, bei denen einer der Drucke variiert. Für die gesamte isothermische Überführung aus dem getrennten Zustand in das Gemisch mit einem dem

anfänglichen gleichen Druck gilt demgemäß, wenn man die flüssige oder feste Phase durch einen, die dampfförmige durch zwei obere Indices auszeichnet und die Kompressibilität der ersteren Phasen ignoriert,

$$Z_{12} - (Z_1 + Z_2) = m_1 [v'_{10}(p_{10} - p) + \int_{p_{10}}^{p_1} v''_{10} dp]$$
$$+ m_2 [v'_{20}(p_{20} - p) + \int_{p_{20}}^{p_2} v''_{20} dp] + (m_1 + m_2) v'_{12}(p - p_{12}),$$

d. h., falls für die v''_{h0} das Boyle-Gay Lussacsche Gesetz gilt,

$$\begin{aligned} Z_{12} - (Z_1 + Z_2) = m_1 \left[v'_{10}(p_{10} - p) + B_1 \vartheta \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)\right] \\ + m_2 \left[v'_{20}(p_{20} - p) + B_2 \vartheta \ln\left(\frac{p_2}{p_{20}}\right)\right] + (m_1 + m_2) v'_{12}(p - p_{12}). \end{aligned} \tag{111}$$

Hieraus folgt wegen $Z_{12} - (Z_1 + Z_2) = Q(m_1 + m_2)$

$$\begin{aligned} Q = c_1 \left[v'_{10}(p_{10} - p) + B_1 \vartheta \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right)\right] \\ + c_2 \left[v'_{20}(p_{20} - p) + B_2 \vartheta \ln\left(\frac{p_2}{p_{20}}\right)\right] + v'_{12}(p - p_{12}), \end{aligned} \tag{112}$$

womit die Bestimmung der gesuchten Funktion geleistet ist. Für die Q_h ergibt sich, da $p_h = k_h p$ ist, nach (91)

$$Q_h = v'_{h0}(p_{h0} - p) + B_h \vartheta \ln\left(\frac{p_h}{p_{h0}}\right) + v'_{12}(p - p_{12}), \quad h = 1, 2. \tag{113}$$

In diesen Formeln sind p_1 und p_2 von ϑ und q, p_{10} und p_{20} nur von ϑ abhängig; letzteres gilt nach seiner Definition auch von $p_{12} = p_1 + p_2$. Die in die Volumina v'_{10}, v'_{20}, v'_{12} der festen oder flüssigen Phasen multiplizierten Glieder sind gegenüber den übrigen im allgemeinen so klein, daß sie neben ihnen vernachlässigt werden können.

Die Anwendung der Formeln (89) liefert für Volumenänderung und Wärmeaufnahme der irreversibeln Mischung bei konstantem p und ϑ, falls man die Volumina der festen und flüssigen Phasen in dem Ausdruck für U als vom Druck unabhängig betrachtet, in dem für Λ fortläßt,

$$\begin{aligned} U = v'_{12} - (c_1 v'_{10} + c_2 v'_{20}), \\ \Lambda = -\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left[c_1 B_1 \ln\left(\frac{p_1}{p_{10}}\right) + c_2 B_2 \ln\left(\frac{p_2}{p_{20}}\right)\right]. \end{aligned} \tag{114}$$

Die erste Formel enthält kein neues Resultat, sondern nur eine Probe auf die Richtigkeit der Ableitung; die zweite lehrt die Mischungswärme aus den Drucken der Dämpfe der reinen Phasen sowie ihren Partialdrucken über dem Gemisch bei der Temperatur ϑ zu berechnen. Sie ist auf einem andern Weg erstmalig von Nernst[1]) gewonnen.

§ 72. Die Potentiale für die Komponenten einer verdünnten Lösung.

Dem Falle der idealen Gase schließt sich in mancher Hinsicht derjenige der sehr verdünnten Lösungen nahe an. Für wässerige Lösungen haben sich, wie schon oben angedeutet, halbdurchlässige Wände von ziemlicher Vollkommenheit auffinden lassen, so daß die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen diesen Körpern und reinem Wasser der experimentellen Untersuchung zugänglich sind. Daß die Beobachtungen bei sehr verdünnten Lösungen zu außerordentlich einfachen Gesetzmäßigkeiten führten, die eine Analogie zu den bei Gasen geltenden zeigen, bedingt die Ausnahmestellung dieser Gemische.

Um diese Gesetze zu verwerten, entwickeln wir die Bedingung des Gleichgewichtes zwischen einer Lösung und dem von ihr durch die betreffende Zwischenwand getrennten Lösungsmittel etwas weiter. Um später die Formeln für beliebig viele gelöste Komponenten bequem erweitern zu können, wollen wir die auf das Lösungsmittel bezüglichen Symbole mit dem Index l auszeichnen. Die Bedingung des Gleichgewichtes lautet dann, wenn (a) die Phase des reinen Lösungsmittels, (b) diejenige der Lösung ist, nach (100)

$$\zeta_l^{(a)} = \zeta_l^{(b)},$$

oder wegen (90²), indem man benutzt, daß $\zeta_l^{(a)}$ sich auf das reine Lösungsmittel bezieht,

$$\zeta_{l0}^{(a)} = \zeta_{l0}^{(b)} + Q_l^{(b)}; \tag{115}$$

hierin hängen die ζ nur von p und ϑ, Q_l außerdem auch von dem Mischungsverhältnis ab.

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 117.

Da (*a*) und (*b*) beide flüssige Phasen darstellen, also $\zeta_l^{(a)}$ und $\zeta_l^{(b)}$ dieselben Funktionen sind, so kann bei von Null verschiedenem Q_l die Gleichung nur dann bestehen, wenn die Argumente der ζ auf beiden Seiten der Gleichung verschieden sind. Schließt man ungleiche Temperaturen aus, so muß sich hiernach $p^{(a)}$ von $p^{(b)}$ unterscheiden.

Führt man nun die Annäherung (94), d. h. den Ansatz $\zeta = T + pv$ für die ζ ein und ignoriert wieder die Veränderlichkeit des spezifischen Volumens v bei den hier vorkommenden Druckänderungen, so resultiert

$$(p^{(a)} - p^{(b)}) v_l = Q_l^{(b)}. \tag{116}$$

Den Drucküberschuß

$$p^{(b)} - p^{(a)} = -\frac{Q_l^{(b)}}{v_l}$$

der Lösung über das reine Lösungsmittel, der zum Gleichgewicht erforderlich ist, nennt man den osmotischen Druck der Lösung. Man kann ihn direkt beobachten, indem man in ein Trichterrohr, das mit der halbdurchlässigen Wand abgeschlossen und umgekehrt in ein Gefäß mit dem reinen Lösungsmittel getaucht ist, so viel der Lösung gießt, daß gerade Gleichgewicht zwischen den beiden Flüssigkeiten herrscht, der Meniskus im Trichterrohr also weder steigt noch fällt; bei großen Werten des osmotischen Druckes ist es besser, das gefüllte Trichterrohr unmittelbar mit einem geschlossenen Quecksilbermanometer kommunizieren zu lassen. Der auf die eine oder andere Weise gemessene hydrostatische (Über-)Druck auf der oberen Fläche der Membran ist gleich dem osmotischen Druck $p^{(b)} - p^{(a)}$.

Beobachtungen, die Pfeffer[1]) (unter Benutzung einer in einer porösen Tonschicht liegenden Membran von Ferrocyankupfer als halbdurchlässige Wand) an verdünnten Lösungen von Rohrzucker angestellt hat, zeigten, daß in diesem Falle der Druck bei wechselnder Temperatur und wechselnder Konzentration, d. h. wechselnder Zuckerdichte, sehr genau dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz folgt, das bei Einführung der Dichte ϱ lautet:

$$p = B\varrho\vartheta.$$

[1]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

Nicht nur ergab sich der Druck mit der absoluten Temperatur und mit der Dichte proportional, sondern auch der Faktor B fand sich ebenso, als wenn die gleiche Dichte nicht von dem gelösten, sondern von dem bei unverändertem chemischen Verhalten vergasten Zucker ausgeübt würde.[1]

Um letzteres zu erläutern, benutzen wir wiederum, daß das Produkt aus Molekulargewicht μ in die Konstante B

$$\mu B = R$$

eine universelle Konstante, die Gaskonstante, darstellt.

Hieraus folgt, daß man für jeden Körper die Konstante B berechnen kann, wenn man weiß, mit welchem Molekulargewicht er in Dampfform übergeht. Über letzteres gibt die chemische Analyse im allgemeinen nur unvollständig Auskunft, insofern mit derselben Zusammensetzung Molekulargewichte vereinbar sind, die sich um beliebige ganzzahlige Faktoren unterscheiden. Der Zusammensetzung H_2O z. B. können alle Molekulargewichte $n \cdot H_2O$ entsprechen, wo n eine beliebige ganze Zahl ist. Die oben hervorgehobene Tatsache ist demgemäß dahin zu verstehen, daß sich mit der bekannten Zusammensetzung des Rohrzuckers ein Molekulargewicht und demgemäß eine Konstante B vereinbar fand, welche den Beobachtungen über den osmotischen Druck entsprachen und die man daher dem gelösten Zucker beilegen durfte.

Wir erhalten somit bei Einführung des spezifischen Volumens $v_\mathfrak{l} = 1/\varrho$ für die gelöste Substanz die Formel

$$p^{(b)} - p^{(a)} = \frac{B_1 \vartheta}{v_1^{(b)}} = -\frac{Q_\mathfrak{l}^{(b)}}{v_\mathfrak{l}^{(b)}},$$

oder auch

$$-Q_\mathfrak{l}^{(b)} = B_1 \vartheta \frac{v_\mathfrak{l}^{(b)}}{v_1^{(b)}};$$

da aber die Gesamtmassen m_1' und $m_\mathfrak{l}'$ dasselbe Gesamtvolumen erfüllen, also $v_\mathfrak{l}^{(b)}/v_1^{(b)} = m_1^{(b)}/m_\mathfrak{l}^{(b)} = q_1^{(b)}$ ist, so resultiert schließlich als für das Lösungsmittel in einer ver-

[1] Vant' Hoff, Études de dynamique chimique S. 179, 1885, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 1, S. 141, 1887.

dünnten Lösung gültig, unter Fortlassung des oberen Index b,

(117) $$-Q_l = B_1 \vartheta q_1 .$$

Um zu der Funktion Q_1 für die gelöste Substanz zu gelangen, hat man an die Formeln (92) anzuknüpfen, die bei der Vertauschung des Index 2 mit l und bei $q_1 = m_1/m_l$ lauten

$$Q_1 = \frac{\partial (Q)}{\partial q_1}, \quad Q_l = -q_1^2 \frac{\partial (Q)/q_1}{\partial q_1} = -B_1 \vartheta q_1 .$$

Aus der letzten Formel folgt

(118) $$(Q) = (1 + q_1) Q = q_1 [P + B_1 \vartheta \ln (q_1)],$$

wobei P eine Funktion von p und ϑ allein bezeichnet, für die nach (89) gilt

(119) $$\frac{q_1}{1+q_1} \frac{\partial P}{\partial p} = U, \quad \frac{q_1}{1+q_1} \frac{\partial (P/\vartheta)}{\partial \vartheta} = -\frac{\Lambda}{\vartheta^2}.$$

Hieraus ergibt sich dann

(120) $$Q_1 = P + B_1 \vartheta [\ln (q_1) + 1].$$

Ist bei einer verdünnten Lösung nach der Erfahrung U und Λ unmerklich, so ist nach obigen Formeln P/ϑ konstant, oder (falls C eine Konstante bezeichnet)

$$(Q) = \vartheta q_1 [C + B_1 \ln (q_1)].$$

Hieraus folgt schließlich bei Einführung einer anderen Konstante C_1

(121) $$Q_1 = \vartheta [C_1 + B_1 \ln (q_1)].$$

Q_1 wird also mit unendlich abnehmendem q_1, d. h. mit verschwindender Masse gelöster Substanz nicht gleich Null, sondern logarithmisch unendlich. Dies hat eine wichtige Folge, die wir an einem System von zwei Komponenten in zwei Phasen erläutern wollen, die aber viel allgemeiner gilt.

Für die Komponente (1) in zwei koexistierenden Phasen (′) und (″) haben wir die Gleichgewichtsbedingung

$$\zeta_1' = \zeta_1'' ;$$

ist nun die Phase (′) ein gewöhnliches Gemisch und (″) eine verdünnte Lösung von (1), derart, daß für letztere der Ausdruck (120) oder (121) für Q_1 gilt, so ergibt sich wegen $\zeta_1'' = \zeta_{10}'' + Q_1$, daß ein völliges Verschwinden von m_1'' (resp. q_1'')

mit der Bedingung $\zeta_1' = \zeta_1''$ unvereinbar ist, denn ζ_1' und ζ_{10}'' sind endliche Größen.

Somit kann man behaupten, daß, soweit die Formeln für sehr verdünnte Lösungen gültig sind — und dies scheint sowohl bei flüssigen als auch bei festen Körpern in weitem Umfange stattzufinden — jeder Körper in jedem anderen lösbar sein muß, gleichviel in wie verschwindend kleiner Menge.

Hieraus folgt natürlich auch, daß es in voller Strenge undurchlässige Wände nicht gibt; denn wenn die Wand die Phase ($''$) darstellt, so muß jeder in Berührung mit ihr stehende Körper spurenweise in sie ein- und auch durch sie in die jenseitige Phase hinüberdringen.

Beiläufig sei übrigens bemerkt, daß wegen $Z = m_l \zeta_l + m_1 \zeta_1$ die Komponente (1) bei verschwindender Masse m_1 trotz des unendlich werdenden ζ_1 doch aus dem Gesamtpotential Z verschwindet. —

Die Natur der erhaltenen Resultate gestattet ihre unmittelbare Übertragung auf den Fall, daß die verdünnte Lösung m e h r e r e, sagen wir k gelöste Substanzen gleichzeitig enthält. Setzen wir für die Komponente (h)

$$m_h / m_l = q_h\,,$$

so wird nach Obigem gelten

$$(Q) = \vartheta[C + \Sigma B_j \ln(q_j)]\,; \quad j = 1, 2, \ldots k\,, \tag{122}$$
$$Q_l = -\vartheta \Sigma B_h q_h\,, \quad Q_h = \vartheta[C + \Sigma B_j(\ln(q_j) + 1)]\,,$$
$$\zeta_l = \zeta_{l0} + Q_l\,, \quad \zeta_h = \zeta_{h0} + Q_h\,.$$

Bezüglich der in diesen Ausdrücken auftretenden Parameter B_h ist auf das S. 220 Gesagte zu verweisen. Die B_h sind hiernach durch die chemische Formel der gelösten Substanz nur bis auf einen Zahlenfaktor bestimmt, der durch physikalische Eigenschaften der Lösungen (deren wir unten noch andere, als den osmotischen Druck betrachten werden) bestimmt werden muß und kann.

§ 73. Theorie der verdünnten Lösungen. Die eine Phase enthält nur das Lösungsmittel.

Da die Formel (117) für Q_l nur für stark verdünnte Lösungen gilt, so ist auch bei ihrer Anwendung von vornherein zu benutzen, daß die Gleichgewichtsvorgänge sich bei

ihnen sehr ähnlich abspielen werden, wie bei der Koexistenz verschiedener Phasen des reinen Lösungsmittels. Hierdurch gewinnen einige der früher allgemein abgeleiteten Gesetze hervorragend einfache Formen.

Wir schreiben die Bedingung des Gleichgewichtes für das reine Lösungsmittel (l) in den Phasen ($'$) und ($''$) wie früher

$$(\zeta'_{l0})_{p_0 \vartheta_0} = (\zeta''_{l0})_{p_0 \vartheta_0}, \tag{123}$$

wo durch p_0, ϑ_0 die Wertpaare der Variabeln bezeichnet sind, die dieser Gleichung genügen. Für die verdünnte Lösung haben wir dann bei entsprechender Bezeichnung

$$(\zeta'_l)_{p\vartheta} = (\zeta''_l)_{p\vartheta},$$

oder nach Einsetzen des Wertes (117) in die Formel

$$\zeta_l = \zeta_{l0} + Q_l$$

bei Beseitigung des jetzt überflüssigen untern Index $_1$ auch

$$(\zeta'_{l0})_{p\vartheta} - B'\vartheta q' = (\zeta''_{l0})_{p\vartheta} - B''\vartheta q''; \tag{124}$$

hierbei ist der Allgemeinheit halber zugelassen, daß das Molekulargewicht der aufgelösten Substanz und somit die Konstante B in den beiden Phasen verschieden ist.

Für die gelöste Substanz (1) ergibt sich nach (120) die Bedingung

$$(\zeta'_{10} + P')_{p\vartheta} + B'\vartheta \ln(q') = (\zeta''_{10} + P'')_{p\vartheta} + B''\vartheta \ln(q''). \tag{125}$$

Aus (124) und (125) lassen sich zwei der vier Variabeln p, ϑ, q', q'' berechnen, wenn zwei von ihnen vorgeschrieben sind. Eliminiert man etwa q'', so gibt die resultierende Gleichung für eine Lösung mit gegebenem q' zusammengehörige Paare von Gleichgewichtsdrucken und -temperaturen.

Der wichtigste Fall ist der, daß die Phase ($''$) die zugesetzte Substanz (1) gar nicht enthält. Hier verliert die Gleichung (125) ihren Sinn, und (124) nimmt, bei Fortlassung des jetzt nicht mehr nötigen oberen Index an B und q, die Form an

$$(\zeta'_{l0})_{p\vartheta} - B\vartheta q = (\zeta''_{l0})_{p\vartheta}. \tag{126}$$

Zieht man hiervon die Gleichung (123) ab und setzt die (nach oben Gesagtem) kleinen Differenzen

(127) $$p - p_0 = \pi, \quad \vartheta - \vartheta_0 = \tau,$$

so resultiert

(128) $$\frac{\partial(\zeta'_{10} - \zeta''_{10})}{\partial p}\pi + \frac{\partial(\zeta'_{10} - \zeta''_{10})}{\partial \vartheta}\tau = B\vartheta q.$$

Nun gilt nach S. 30, wenn u die Volumenänderung, λ die Wärmeaufnahme bei Übergang der Masseneinheit reinen Lösungsmittels aus der Phase (′) in die Phase (″) bezeichnet,

(129) $$\frac{\partial(\zeta''_{10} - \zeta'_{10})}{\partial p} = u, \quad \frac{\partial(\zeta''_{10} - \zeta'_{10})}{\partial \vartheta} = -\frac{\lambda}{\vartheta};$$

es wird sonach aus (128)

(130) $$\frac{\lambda}{\vartheta}\tau - u\pi = B\vartheta q;$$

diese Formel stellt in leicht erkennbarer Weise eine spezielle Fassung der allgemeinen Beziehung (36) dar. Die Vergleichung ergibt, daß Volumenänderung und Wärmeaufnahme bei der verdünnten Lösung dieselben sind, wie bei dem reinen Lösungsmittel.

Von dieser allgemeinen Formel haben die Anwendungen auf die beiden Fälle konstanten Druckes und konstanter Temperatur besondere Bedeutung.

Ist $\pi = 0$, so folgt, Formel (41) entsprechend,

(131) $$\tau = \frac{B\vartheta^2 q}{\lambda};$$

eine Lösung von dem Mischungsverhältnis q besitzt also bei gegebenem Drucke eine Umwandlungstemperatur, die um einen Betrag τ höher ist, als die des reinen Lösungsmittels, welcher gegeben wird durch das Produkt aus dem Mischungsverhältnis q in ϑ^2 und in die Boylesche Konstante, die der gelösten Substanz bei ungeänderter Konstitution im vergasten Zustande eigen sein würde, dividiert durch die spezifische Umwandlungswärme des reinen Lösungsmittels.

Die bedeutungsvollsten Anwendungen findet diese Formel auf die Vorgänge der Verdampfung und des Gefrierens der Lösung, vorausgesetzt, daß bei beiden in die neue Phase nichts von der gelösten Substanz eintritt. Da bei der Ver-

dampfung $\lambda > 0$, bei dem Gefrieren $\lambda < 0$ ist, so ergibt sich im ersten Falle eine Erhöhung, im zweiten eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur.

Ist $\tau = 0$, so ergibt (130), Formel (44) entsprechend,

$$\pi = -\frac{B\vartheta q}{u}; \tag{132}$$

eine Lösung von dem Mischungsverhältnis q besitzt bei gegebener Temperatur einen Umwandlungsdruck, der niedriger ist, als derjenige des reinen Lösungsmittels, um einen Betrag π, gegeben durch das Produkt aus q in ϑ und die oben definierte Boylesche Konstante der gelösten Substanz, dividiert durch die spezifische Umwandlungsdilatation des reinen Lösungsmittels.

Wiederum sind die wichtigsten Anwendungen die auf den Verdampfungs- und Gefrierungsprozeß des Lösungsmittels; im ersten Falle ist stets $u > 0$, also $\pi < 0$, — der Sättigungsdruck des Dampfes nimmt durch den Zusatz zum Lösungsmittel ab; im zweiten Falle ist $u < 0$ bei normalen, $u > 0$ bei anormalen Körpern, und demgemäß π bald > 0, bald < 0.

Im Falle der Verdampfung kann man die Volumenänderung u in Annäherung mit dem spezifischen Volumen v'' des Dampfes identifizieren und, bei Einführung der Boyleschen Konstante B_l für den Dampf des Lösungsmittels, $B_l\vartheta/v'' = p_l$, d. h. gleich dem zu ϑ gehörigen Sättigungsdruck des reinen Lösungsmittels setzen; hierdurch wird dann

$$\pi = -\frac{B}{B_l} p_l q. \tag{133}$$

Diese Formel gestattet eine direkte Ableitung durch dieselben Schlüsse, die auf S. 132 zur Gewinnung des Gesetzes für die Dampfdruckerniedrigung an konkav gekrümmten Flüssigkeitsoberflächen angewendet worden sind, wobei der aus (116) und (117) folgende Ausdruck für den osmotischen Druck p_o, nämlich

$$p_o = \frac{B\vartheta q}{v_l}, \tag{134}$$

zu benutzen ist.

Das auf S. 219 beschriebene System, bestehend aus einem mit der Lösung gefüllten Rohr, das mit seinem untern, durch eine halbdurchlässige Wand verschlossenen Ende in das reine Lösungsmittel taucht, muß in einer Atmosphäre von Dampf des Lösungsmittels im Gleichgewicht sein, d. h., der Sättigungsdruck an der Oberfläche der Lösung im Rohr muß um so viel kleiner sein, als an der Oberfläche des Lösungsmittels im Gefäß, als der Höhendifferenz zwischen den beiden Oberflächen entspricht. Nun ist, wenn h die Höhe der Flüssigkeitssäule im Rohr über der äußeren Oberfläche bezeichnet, da auf dieser Strecke mit einer mittleren Dampfdichte ϱ gerechnet werden kann, jedenfalls

$$p_0 = hg\varrho_l, \quad \pi = -hg\varrho,$$

wobei ϱ_l ebensowohl als Dichte der sehr verdünnten Lösung, wie auch als diejenige des reinen Lösungsmittels gelten kann. Bei Einführung von $\varrho = p_l / B_l \vartheta$ und $\varrho_l = 1/v_l$ erhält man aber

$$p_0 v_l = -\frac{\pi B_l \vartheta}{p_l}, \tag{135}$$

was nach dem Wert (134) von p_0 die Beziehung (133) liefert. —

Die Beobachtung hat die vorstehenden Sätze im allgemeinen nicht direkt zu prüfen gestattet, weil nach S. 220 die Berechnung der in ihnen auftretenden Konstanten B, welche die Kenntnis der Molekulargröße der gelösten Substanz in der Lösung verlangt, nicht sicher ist. Da dieselbe aber in dem Ausdruck (134) für den osmotischen Druck auftritt, so kann man sie aus den Formeln (131) und (132) eliminieren und erhält so die Gesetze

$$\tau = \frac{\vartheta v_l p_0}{\lambda}, \quad \pi = -\frac{v_l p_0}{u}, \tag{136}$$

die jene Größe nicht mehr enthalten und der direkten Prüfung zugänglich sind.

Die allseitige Bestätigung dieser Beziehungen[1]), bei denen natürlich p_0 unter denselben Umständen beobachtet werden muß, wie π und τ, gibt den Formeln (131) und (132) nun ein solches Gewicht, daß man sie, statt zur Be-

---

[1]) Erste Beobachtungen von Raoult C. R. T. 87, S. 167, 1878.

rechnung von π und τ, zur Bestimmung von B und damit derjenigen des Molekularzustandes der gelösten Substanz aus beobachteten π und τ auf das Erfolgreichste benutzt. Wir kommen auf die physikalische Bedeutung derartiger Bestimmungen unten zurück.

§ 74. Theorie der verdünnten Lösungen. Die eine Phase enthält nur die gelöste Substanz.

Enthält die Phase ($''$) das Lösungsmittel nicht in merklicher Menge, handelt es sich also um ein Gas oder einen Dampf, der in einer nicht merklich verdampfenden Flüssigkeit nur wenig gelöst wird, oder um einen sehr schwer löslichen, festen oder flüssigen Körper, der für sich allein mit seiner (nun konzentrierten) Lösung koexistieren kann, so verliert (124) seine Bedeutung, und aus (125) wird bei Einführung des Mischungsverhältnisses $\bar{q}'$ für die in schwacher Konzentration doch schon gesättigte Lösung

$$(137) \qquad (\zeta'_{10} + P')_{p\vartheta} + B'\vartheta \ln(\bar{q}') = (\zeta''_{10})_{p\vartheta}.$$

Diese Formel wird am einfachsten, wenn beide Phasen flüssig sind. In diesem Falle ist $\zeta'_{10} = \zeta''_{10}$, und es bleibt nur

$$(138) \qquad P'_{p\vartheta} + B'\vartheta \ln(\bar{q}') = 0,$$

eine Beziehung, welche das Mischungsverhältnis $\bar{q}'$ der gesättigten Lösung durch die S. 221 eingeführte Funktion P ausdrückt.

Die allgemeine Formel (36) liefert für unsern Fall wegen des Wertes von ζ'_1

$$(139) \qquad -u''dp + \frac{\lambda''}{\vartheta}d\vartheta + \frac{B'\vartheta}{\bar{q}'}d\bar{q}' = 0,$$

wobei u'' und λ'' Volumenänderung und Wärmeaufnahme bei dem Übertritt der Masseneinheit der Komponente (1) aus der Phase ($'$) in ($''$) bezeichnet.

Es folgt daraus

$$(140) \qquad B'\vartheta \frac{d_\vartheta \ln(\bar{q}')}{dp} = u'', \quad B'\vartheta^2 \frac{d_p \ln(\bar{q}')}{d\vartheta} = -\lambda'',$$

zwei Formeln, die die Veränderlichkeiten des Mischungsverhältnisses mit Druck und Temperatur durch u'' und λ''

ausdrücken und je zwei dieser Größen zu berechnen gestatten, wenn die beiden anderen durch Messung bestimmt sind.

Man erhält z. B., wenn C eine Integrationskonstante bezeichnet,

$$\ln(\bar{q}') = \frac{1}{B'}\int\left(\frac{u''}{\vartheta}dp - \frac{\lambda''}{\vartheta^2}d\vartheta\right) + C. \tag{141}$$

Einfache spezielle Fälle entstehen, wenn λ'' von p oder von p und ϑ unabhängig ist.

Ist der Körper (1) ein Gas, so ist u'' sehr nahe dessen spezifischem Volumen v_1'' im Gaszustande gleich, und damit gleich $B''\vartheta/p$; die erste Formel (140) wird hiernach zu

$$\frac{d_\vartheta \ln(\bar{q}')}{dp} = \frac{B''}{B'p},$$

und dies gibt

$$\ln(\bar{q}') = \frac{B''}{B'}\ln(p) + F(\vartheta), \tag{142}$$

wobei die Funktion der Temperatur an Stelle der Integrationskonstanten tritt.

Ist B' gleich B'', also die Molekulargröße des Gases in beiden Phasen dieselbe, so wird, falls man $F(\vartheta)$ mit $\ln[f(\vartheta)]$ vertauscht

$$\bar{q}' = p \cdot f(\vartheta);$$

das Mischungsverhältnis in der Lösung ist bei konstanter Temperatur dem Gasdruck proportional — ein Gesetz, das Henry[1]) aus der Erfahrung abgeleitet hat.

Allgemein gilt für $B''/B' = \nu$ die Formel

$$\bar{q}' = p^\nu \cdot f(\vartheta).$$

Setzt man den Ausdruck (142) für $\ln(\bar{q}')$ in (140^2) ein, so ergibt sich zur Bestimmung von $F(\vartheta)$ die Formel

$$B'\vartheta^2 \frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta} = -\lambda''. \tag{143}$$

Sie zeigt, daß $F(\vartheta)$ und somit auch $f(\vartheta)$ mit ϑ zu- oder abnimmt, je nachdem der Übertritt in die Phase ($''$) mit Gewinn oder mit Aufwand von Wärme verbunden ist.

---

[1]) Henry, Phil. Trans. T. I S. 29, 1803.

§ 75. Reihenentwicklungen für die Funktionen Q_h.

Für verdünnte Lösungen hatten wir nach S. 221

$$Q_l = -B_1 \vartheta q_1, \quad Q_1 = P + B_1 \vartheta [\ln(q_1) + 1],$$

wo sich der Index l auf das Lösungsmittel, 1 auf die gelöste Substanz bezieht, und P eine Funktion von p und ϑ allein bezeichnet. Für zwei in einander lösbare Substanzen (1) und (2) wird man daher bei kleinem $q_1 = m_1/m_2$ schreiben

$$(144) \quad \begin{cases} Q_2 = -B_1 \vartheta q_1, \quad Q_1 = P_1 + B_1 \vartheta [\ln(q_1) + 1], \\ \text{bei kleinem } q_2 = m_2/m_1 \\ Q_1 = -B_2 \vartheta q_2, \quad Q_2 = P_2 + B_2 \vartheta [\ln(q_2) + 1]. \end{cases}$$

Andererseits gehen die Ausdrücke (108) für die Q_h bei idealen Gasen für kleines q_1 über in

$$(145) \quad \begin{cases} Q_2 = -B_1 \vartheta q_1, \quad Q_1 = \vartheta B_1 [\ln(q_1) + \ln(B_1/B_2)], \\ \text{für kleines } q_2 \text{ über in} \\ Q_1 = -B_2 \vartheta q_2, \quad Q_2 = \vartheta B_2 [\ln(q_2) + \ln(B_2/B_1)], \end{cases}$$

was sich als spezieller Fall von (144) darstellt.

Es liegt daher nahe, für andere Fälle binärer Gemische die Q und die Q_h durch Reihen darzustellen, welche bei hinreichend kleinen q_h in die vorstehenden Ausdrücke übergehen.

Als erstes Glied behalten wir das für ideale Gase geltende bei, nämlich

$$(146) \quad \begin{aligned} &Q_h^I = B_h \vartheta \ln(k_h), \quad h = 1, 2, \quad \text{also} \\ &Q^I = c_1 Q_1^I + c_2 Q_2^I = \vartheta [c_1 B_1 \ln(k_h) + c_2 B_2 \ln(k_2)]; \end{aligned}$$

dabei stellen, wie früher, die k_h die molekularen, die c_h die Massenkonzentrationen dar, und es gilt

$$(147) \qquad k_h = \frac{B_h c_h}{B_1 c_1 + B_2 c_2}, \quad c_h = \frac{k_h/B_h}{k_1/B_1 + k_2/B_2}.$$

Sind die Grenzfälle reiner Komponenten (1) und (2) erreichbar, wie bei zwei in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten, so hat man die weiteren Glieder in Q so zu bilden, daß sie mit c_1 und c_2, resp. mit k_1 und k_2 verschwinden.

Wir schreiben unter Einführung zweier von p und ϑ abhängigen Funktionen Π_h

$$Q^{II} = c_1 k_2 \Pi_2 + c_2 k_1 \Pi_1 , \tag{148}$$

woraus bei Benutzung der Abkürzung

$$(\Pi_1 B_1 + \Pi_2 B_2) / B_1 B_2 = \Phi_0$$

nach (91) folgt

$$Q_1^{II} = \Phi_0 B_1 k_2^2 , \quad Q_2^{II} = \Phi_0 B_2 k_1^2 . \tag{149}$$

Weiter ist anzusetzen

$$Q^{III} = c_1 (k_2^2 \Phi_{22} + k_2 k_1 \Phi_{21}) + c_2 (k_1 k_2 \Phi_{12} + k_1^2 \Phi_{11}) , \tag{150}$$

worin die Φ_{hk} den Π_h oben entsprechen. Dies ergibt, falls man abkürzend setzt

$$(\Phi_{11} B_1 + \Phi_{21} B_2) / B_1 B_2 = \Phi_1 , \quad (\Phi_{12} B_1 + \Phi_{22} B_2) / B_1 B_2 = \Phi_2 ,$$

nach (91) das Resultat

$$\begin{aligned} Q_1^{III} &= B_1 k_2^2 [(\Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2) + (\Phi_1 - \Phi_2) k_1] , \\ Q_2^{III} &= B_2 k_1^2 [(\Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2) + (\Phi_2 - \Phi_1) k_2] . \end{aligned} \tag{151}$$

Ähnlich kann man weiter gehen. Die bisher gebildeten Glieder liefern bei Rücksicht auf die Formeln (147)

$$\left\{ \begin{aligned} Q_1 &= B_1 [\vartheta \ln(k_1) + k_2^2 (\Phi_0 + (\Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2) + (\Phi_1 - \Phi_2) k_1 + ..)] , \\ Q_2 &= B_2 [\vartheta \ln(k_2) + k_1^2 (\Phi_0 + (\Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2) + (\Phi_2 - \Phi_1) k_2 + ..)] , \\ Q &= Q_1 c_1 + Q_2 c_2 = \vartheta [c_1 B_1 \ln(k_1) + c_2 B_2 \ln(k_2)] \\ &\qquad + \tfrac{1}{2} (c_1 B_1 k_2 + c_2 B_2 k_1)(\Phi_0 + \Phi_1 k_1 + \Phi_2 k_2) + \ldots \end{aligned} \right. \tag{152}$$

In der letzten Gleichung kann $\frac{1}{2}(c_1 B_1 k_2 + c_2 B_2 k_1)$ kürzer, aber unsymmetrisch, durch $c_1 B_1 k_2$ oder $c_2 B_2 k_1$ ersetzt werden.

In manchen Fällen ist es rationeller, die zu (146) gefügten Reihen nach Potenzen der c_h fortschreiten zu lassen; der Übergang hierzu geschieht einfach dadurch, daß man in den Formeln (148) bis (151) $B_1 = B_2 = 1$ setzt, wodurch gemäß (147) die k_h in die c_h übergehen. Man erhält so die Reihen:

$$\begin{aligned} Q &= \vartheta [c_1 B_1 \ln(k_1) + c_2 B_2 \ln(k_2)] \\ &\qquad + c_1 c_2 (\Phi_0 + \Phi_1 c_1 + \Phi_2 c_2 + \ldots) , \\ Q_1 &= \vartheta B_1 \ln(k_1) + c_2^2 [\Phi_0 + \Phi_2 + 2(\Phi_1 - \Phi_2) c_1 + \ldots] , \\ Q_2 &= \vartheta B_2 \ln(k_2) + c_2^2 [\Phi_0 + \Phi_1 + 2(\Phi_2 - \Phi_1) c_2 + \ldots] , \end{aligned} \tag{153}$$

deren Weiterführung sehr einfach ist.

Im vorstehenden sind in der Reihe für Q nur solche Glieder benutzt, die sowohl mit c_1 als mit c_2 verschwinden, damit das Resultat bis zu den reinen Komponenten (1) und (2) hin benutzbar ist. Ist das Mischungsverhältnis beschränkt, z. B. $0 < c_1 < \bar{c}_1$, wo $\bar{c}_1$ die Konzentration der in (1) gesättigten Lösung bezeichnet, so kann man für Q die allgemeine Reihe schreiben

$$(154) \qquad Q = c_1 [\vartheta B_1 \ln(k_1) + \Psi_0 + c_1 \Psi_1 + c_1^2 \Psi_2 + ..],$$

die nur mit c_1 verschwindet und aus der folgt

$$(155) \quad \begin{aligned} Q_1 &= \vartheta B_1 [\ln(k_1) + c_2 k_2] + \Psi_0 + \Psi_1 c_1 (1 + c_2) + \Psi_2 c_1^2 (1 + 2 c_2), \\ Q_2 &= -\vartheta B_1 c_1 k_2 - \Psi_1 c_1^2 - 2 \Psi_2 c_1^3 - \ldots \end{aligned}$$

Analoges gilt, wenn c_2 an die Grenzen $0 < c_2 < \bar{c}_2$ gebunden ist. —

Wieviel Glieder der Reihen erforderlich sind, um beobachtete Vorgänge darzustellen, muß durch Vergleichung der Resultate der Theorie mit der Erfahrung gefunden werden. Das alleinige erste Glied versagt nach S. 221 überall, wo der natürliche Mischungsvorgang von Volumenänderung und Wärmeaufnahme begleitet ist, was ja bekanntlich als Regel gelten muß. Die Heranziehung des zweiten Gliedes, in dem Φ_0 in Annäherung durch einen Ausdruck von der Form (93) dargestellt ist, führt erheblich weiter und macht eine Anzahl von beobachteten Erscheinungen jedenfalls qualitativ verständlich.

Leider fehlt es in hohem Grade an Beobachtungen, die eine quantitative Verwertung gestatten. Solche Beobachtungen müßten vor allem diejenigen Eigenschaften betreffen, die sich theoretisch durch einfache Ausdrücke darstellen, um zunächst die den Substanzen individuellen Konstanten der obigen Ansätze zu bestimmen. Sind diese letzteren bekannt, so kann man dann auch an den Erscheinungen, deren Gesetze kompliziert sind, die Theorie prüfen, während diese zu Konstantenbestimmungen nicht zu brauchen sind. Erscheinungen der ersteren Art sind u. a. die Volumenänderungen und die Wärmeaufnahmen bei dem schon S. 203 u. f. besprochenen isopiestischen Mischungsvorgang, die als Funktionen von p, ϑ und dem Mischungsverhältnis zu untersuchen wären. Erscheinungen der letzteren Art bieten u. a. die Dampfdrucke binärer Mischungen.

§ 76. Volumenänderung und Wärmeaufnahme bei dem Mischungsvorgang.

Setzt man abkürzend

$$(156)\qquad \frac{\partial \Phi_h}{\partial p} = F_h, \quad \vartheta^2 \frac{\partial (\Phi_h/\vartheta)}{\partial \vartheta} = f_h,$$

so liefert die Formel (89) für die die Mischung begleitende Volumenänderung und Wärmeaufnahme U und Λ bei Benutzung der Reihen (153[1]) die Ausdrücke

$$(157)\qquad \begin{aligned} U &= c_1 c_2 (F_0 + F_1 c_1 + F_2 c_2 + \ldots), \\ -\Lambda &= c_1 c_2 (f_0 + f_1 c_1 + f_2 c_2 + \ldots); \end{aligned}$$

nach S. 205 kann man dabei in Annäherung die F_h als Konstanten, die f_h als Funktionen von ϑ allein betrachten.

Bricht man die Reihen (157) mit dem ersten (Φ_0 enthaltenden) Glied ab, so nehmen U und Λ ihr Maximum oder Minimum für $c_1 = c_2 = \frac{1}{2}$ an; dies ist zwar in der Natur mitunter näherungsweise erfüllt, erscheint aber als Ausnahme. Das Abbrechen mit dem ersten Glied ist also im allgemeinen unzulässig.

Geht man von der Formel (152[3]) aus, so erhält man statt (157) in Rücksicht auf $c_1 = k_1 B_2/(k_1 B_2 + k_2 B_1)$

$$(158)\qquad \begin{aligned} U &= \frac{B_1 B_2 k_1 k_2}{k_1 B_2 + k_2 B_1}(F_0 + F_1 k_1 + F_2 k_2 + \ldots), \\ -\Lambda &= \frac{B_1 B_2 k_1 k_2}{k_1 B_2 + k_2 B_1}(f_0 + f_1 k_1 + f_2 k_2 + \ldots). \end{aligned}$$

Hier nehmen bei Beschränkung auf das erste Glied der Klammer U und Λ größte oder kleinste Werte an für $B_1 k_2^2 = B_2 k_1^2$, d. h. für

$$k_1 = \sqrt{B_1}/(\sqrt{B_2} + \sqrt{B_1}) = \sqrt{\mu_2}/(\sqrt{\mu_2} + \sqrt{\mu_1})$$

oder für

$$k_1 - \tfrac{1}{2} = (\sqrt{\mu_2} - \sqrt{\mu_1})/(\sqrt{\mu_2} + \sqrt{\mu_1});$$

der entsprechende Wert für k_1 liegt also über oder unter $\frac{1}{2}$, je nachdem μ_2 größer oder kleiner ist als μ_1.

Setzt man analog zu (156)

$$\frac{\partial \Psi_h}{\partial p} = F_h', \quad \vartheta^2 \frac{\partial (\Psi_h/\vartheta)}{\partial \vartheta} = f_h',$$

so liefert (154) analog zu (157)

$$(159)\qquad \begin{aligned} U &= c_1 (F_0'' + c_1 F_0' + c_1^2 F_2'' + \ldots), \\ -\Lambda &= c_1 (f_0'' + c_1 f_1' + c_1^2 f_2'' + \ldots). \end{aligned}$$

Für die Volumenänderung $V'_{\alpha\beta}$ und die Wärmeaufnahme $\Omega'_{\alpha\beta}$, die eine Änderung des Mischungsverhältnisses durch Zufügung der Komponente (1) begleiten, gilt nach (95), wenn sich der Index α auf den ersten, β auf den zweiten Zustand bezieht, und M je die in dem Gemisch vorhandene Masse bezeichnet

$$V'_{\alpha\beta} = M_\beta U_\beta - M_\alpha U_\alpha, \quad \Omega'_{\alpha\beta} = M_\beta \Lambda_\beta - M_\alpha \Lambda_\alpha .$$

§ 77. Die erweiterte van der Waalssche Gleichung.

Im vorstehenden sind für die flüssigen oder festen Phasen einerseits, für die Dämpfe andererseits, Ansätze betreffend die spezifischen Potentiale aufgestellt worden, die beide nur in beschränkten Gebieten anwendbar sind und jedenfalls versagen, wenn die Änderungen der physikalischen Eigenschaften der festen und flüssigen Körper mit p und ϑ stark sind, die Dichten der Dämpfe bedeutende Werte haben. Für die hierdurch ausgeschlossenen Gebiete — die bei einfachen Körpern durch die Nähe des kritischen Zustandes charakterisiert sind — kommt eine Erweiterung der in § 48 und 49 behandelten van der Waalsschen Gleichung für binäre Gemische in Betracht, die sich folgendermaßen schreiben läßt[1])

$$(160)\qquad \left(p + \frac{a_{11} c_1^2 + 2 a_{12} c_1 c_2 + a_{22} c_2^2}{v^2}\right) [v - (b_{11} c_1^2 + 2 b_{12} c_1 c_2 + b_{22} c_2^2)] = (c_1 B_1 + c_2 B_2)\, \vartheta .$$

Hierin bezeichnen die a_{hk}, b_{hk} und B_h Konstanten, die von der Natur der die Mischung bildenden Komponenten abhängen; c_1 und c_2 sind wiederum die Konzentration $m_1/(m_1 + m_2)$ und $m_2/(m_1 + m_2)$.

Schreibt man die Formel (160) kürzer in der alten Form

$$(161)\qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = B\vartheta ,$$

[1]) Van der Waals, Kontinuität usf. Bd. II, S. 3.

so sind darin a, b, B Funktionen des Mischungsverhältnisses.

Für die Ableitung eines Ausdruckes für das Potential reicht diese Zustandsgleichung noch nicht aus; es bedarf dazu vielmehr einer neuen Hypothese.

Die Energiegleichung $d\varepsilon = -p\,dv + \vartheta\,d\eta$ liefert

$$d(\varepsilon - \vartheta\eta) = -p\,dv - \eta\,d\vartheta,$$

also bei $d\vartheta = 0$

$$d(\varepsilon - \vartheta\eta) = -p\,dv,$$

was integriert liefert

$$\varepsilon - \vartheta\eta = F(\vartheta) - \int p\,dv.$$

Durch Einsetzen des Wertes von p aus (161) erhält man

$$\varepsilon - \vartheta\eta = F(\vartheta) - B\vartheta \ln(v - b) - \frac{a}{v}. \tag{162}$$

Nimmt man nun an, daß das Gemisch, ohne chemische Veränderungen zu erleiden, durch Vergrößerung von v in den Zustand eines idealen Gases gebracht werden könne, und setzt dafür die Werte von ε und η nach S. 149 ein, so erhält man (bei Vernachlässigung von b neben v)

$$\begin{aligned}&\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 - \vartheta(\eta_1 c_1 + \eta_2 c_2) = (\gamma_{v1} c_1 + \gamma_{v2} c_2)\vartheta + k\\ &- \{[\gamma_{v1} \ln(\vartheta) + B_1 \ln(v)]\, c_1 + [\gamma_{v2} \ln(\vartheta) + B_2 \ln(v)]\, c_2 + h\}\vartheta\\ &= F(\vartheta) - B\vartheta \ln(v);\end{aligned}$$

dabei ist nach (160)

$$B = B_1 c_1 + B_2 c_2,$$

somit hebt sich $B\vartheta \ln(v)$ aus der Formel heraus, und es bleibt

$$F(\vartheta) = \vartheta\,[1 - \ln(\vartheta)]\,(\gamma_{v1} c_1 + \gamma_{v2} c_2) + k - h\vartheta. \tag{163}$$

Mit Hilfe dieses Wertes kann man dann aus (162) und (161)

$$\zeta = \varepsilon - \vartheta\eta + pv$$

und daraus nach S. 171 die Potentiale der Komponenten in der durch (10) bestimmten Weise ableiten. Die Formeln werden sehr kompliziert, besonders auch deswegen, weil die Grundformel (161) nicht geeignet ist, v durch die Unabhängigen p und ϑ auszudrücken. Es muß demgemäß auf eine Erörterung der Konsequenzen des van der Waalsschen Ansatzes hier verzichtet werden.

§ 78. Die eine Phase ist dampfförmig.

Der am besten begründete Teil der oben mitgeteilten Ansätze ist der auf ein Gemisch von zwei idealen Gasen oder von zwei hinreichend dünnen, indifferenten Dämpfen bezügliche, den wir nach S. 215 schreiben, indem wir die dampfförmige Phase ($''$) nennen,

$$\zeta_1'' = \Theta_1 + B_1''\vartheta \ln(k_1''p), \quad \zeta_2'' = \Theta_2 + B_2''\vartheta \ln(k_2''p); \tag{164}$$

dabei sind die Θ_h Funktionen von ϑ allein und stellen

$$k_1''p = p_1'', \quad k_2''p = p_2'', \tag{165}$$

die Partialdrucke der beiden Komponenten dar, während die k_h'' die molekularen Konzentrationen im Dampf bezeichnen.

Setzen wir die Potentiale der Komponenten in der festen oder flüssigen Phase ($'$) nach (90)

$$\zeta_1' = \zeta_{10}' + Q_1, \quad \zeta_2' = \zeta_{20}' + Q_2, \tag{166}$$

so lauten die Gleichgewichtsbedingungen

$$\begin{aligned} \zeta_{10}' + Q_1 &= \Theta_1 + B_1''\vartheta \ln(k_1''p), \\ \zeta_{20}' + Q_2 &= \Theta_2 + B_2''\vartheta \ln(k_2''p). \end{aligned} \tag{167}$$

Sind dabei die Fälle erreichbar, wo nur die Komponente (1) oder nur die Komponente (2) vorhanden ist, also Q_1 oder Q_2 verschwindet, und bezeichnet man die in diesen Fällen dem gegebenen ϑ entsprechenden Werte des Druckes mit p_1, resp. mit p_2, so ergibt sich durch Elimination von Θ_1 und Θ_2

$$\begin{aligned} (\zeta_{10}')_p - (\zeta_{10}')_{p_1} + Q_1 = S_1 &= B_1''\vartheta \ln(k_1''p/p_1), \\ (\zeta_{20}')_p - (\zeta_{20}')_{p_2} + Q_2 = S_2 &= B_2''\vartheta \ln(k_2''p/p_2); \end{aligned} \tag{168}$$

hierin stellen S_1 und S_2 Abkürzungen für die linken Seiten der Gleichungen dar.

Nach der Definition des Potentiales ζ auf S. 4 und 14 ist bei konstanter Zusammensetzung

$$d\zeta = v\,dp - \eta\,d\vartheta,$$

also bei auch konstantem ϑ

$$\zeta_p - \zeta_{p_0} = \int_{p_0}^{p} v\,dp;$$

die in (168) auftretenden Differenzen der Potentiale sind

also aus der isothermischen Kompressibilität der betreffenden Komponenten streng berechenbar. Nimmt man, wie meistens bei mit Dämpfen koexistierenden festen und flüssigen Phasen, deren Volumen als vom Druck unabhängig an, so erhält man aus (168)

$$(169)\qquad \begin{aligned}(p-p_1)v'_{10}+Q_1&=S_1=B''_1\vartheta\ln(k''_1 p/p_1),\\ (p-p_2)v'_{20}+Q_2&=S_2=B''_2\vartheta\ln(k''_2 p/p_2).\end{aligned}$$

Diese Formeln haben große Verwandtschaft mit den Gleichungen (113), und die Vergleichung kann dazu dienen, das S. 212 über die Bestimmung von Potentialen mit Hilfe von Gleichgewichtsbedingungen Gesagte zu illustrieren. Die Formeln (113) beziehen sich auf einen beliebigen Zustand des flüssigen Gemisches, (169) dagegen auf den Fall der Koexistenz mit seinem Dampfe. Demgemäß ist auch der aus (169) folgende Wert der Q_h spezieller, als der in (113) angegebene; der letztere geht in den ersteren über, wenn $p=p_{12}$, d. h. der herrschende Druck gleich dem Gleichgewichtsdruck zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase ist. —

Das in den Formeln (169) vorkommende Produkt $\vartheta B''_h$ ist $=p''_h v''=p v''_{h0}$, wobei v'' das spezifische Volumen des Dampfgemisches, v''_{h0} das der Komponente (h) bei dem Druck p bezeichnet. Diese Produkte werden im allgemeinen sehr groß neben den links stehenden Gliedern $(p-p_h)v'_{h0}$ sein, die sich auf die feste oder flüssige Phase beziehen, so daß man letztere neben ihnen in Annäherung vernachlässigen kann. So kommt man zu den Formeln

$$(170)\qquad Q_h=B''_h\vartheta\ln(k''_h p/p_h)=B''_h\vartheta\ln(p''_h/p_h),\quad h=1,2,$$

die sich von (169) nur dadurch unterscheiden, daß S_h mit Q_h vertauscht ist. Daß diese Formel nicht etwa eine allgemeine Bestimmung der Q_h liefert, ist bereits hervorgehoben.

Aus (169) oder (170) läßt sich wegen der Beziehung $k''_1+k''_2=1$ leicht das einzig in k''_1 und k''_2 enthaltene Mischungsverhältnis q'' des Dampfes eliminieren. Man erhält sogleich die Beziehung

$$(171)\qquad p=p_1 e^{S_1/B_1''\vartheta}+p_2 e^{S_2/B_2''\vartheta}.$$

Diese Gleichung enthält noch p, ϑ und das Mischungsverhältnis q' der festen oder flüssigen Phase; sie bestimmt also

u. a. das Gesetz des Sättigungsdruckes p über einem Gemisch bei wechselnder Temperatur und Konzentration. In der oben besprochenen Annäherung kann man sie schreiben

$$p = p_1 e^{Q_1/B_1''\vartheta} + p_2 e^{Q_2/B_2''\vartheta}\,. \tag{172}$$

Erleidet das Gemisch bei Zusammenfügung der Komponenten keine Volumenänderung, so sind nach S. 206 Q_1 und Q_2 von p unabhängig und enthalten außer dem Mischungsverhältnis q' nur noch ϑ. Hier wird also durch die Formel (172) der Druck p ganz direkt angegeben.

Geschieht die Vereinigung der Komponenten auch ohne Wärmeaufnahme, so sind die Q_h mit ϑ proportional, und der Ausdruck für p wird von ϑ, soweit dasselbe nicht in dem p_h enthalten ist, frei. In diesem Falle gilt also

$$p = p_1 C_1 + p_2 C_2\,, \tag{173}$$

wobei die C_h nur noch die Konzentration oder das Mischungsverhältnis der flüssigen oder festen Phase enthalten.

Das Gesetz, welches p mit dem Mischungsverhältnis der festen oder flüssigen Phase verbindet, ist in allen Fällen sehr kompliziert. Benutzen wir die Reihen (152) für die Q_h und brechen schon mit dem in Φ_0 multiplizierten Glied ab, was nur in dem S. 232 besprochenen Fall zulässig ist, nehmen auch der Einfachheit halber die Molekulargrößen im Dampf und im festen oder flüssigen Gemisch einander gleich, somit $B_h = B_h''$ an, so wird aus (172)

$$p = p_1 k_1 e^{\Phi_0 k_2^2/\vartheta} + p_2 k_2 e^{\Phi_0 k_1^2/\vartheta}\,. \tag{174}$$

Hierin ist nach S. 206 Φ_0 von der Form

$$\Phi_0 = C_0 p + \Theta_0\,,$$

worin C_0 eine Konstante und Θ_0 eine Funktion von ϑ allein bezeichnet. C_0 hängt nach (156) und (158) mit der Volumenänderung bei der Mischung zusammen, die meist eine sehr kleine Zahl ist. Man kann demgemäß wahrscheinlich immer, wenn p_1, p_2, C_0 und Θ_0 bekannt sind, die Formel (174) nach p mit Hilfe sukzessiver Näherung auflösen.

Darf man

$$e^{C_0 p k_h^2/\vartheta} \quad \text{mit} \quad 1 + C_0 p k_h^2/\vartheta$$

vertauschen, so läßt sich die Auflösung ohne weiteres ausführen und liefert, wenn man $e^{\Theta_0 k_h^2/\vartheta}$ in e_h abkürzt:

$$p = \frac{p_1 k_1 e_2 + p_2 k_2 e_1}{1 - (p_1 k_2 e_2 + p_2 k_1 e_1) C_0 k_1 k_2 / \vartheta}. \tag{175}$$

Bei Benutzung der Reihen (153) resultiert in gleicher Annäherung, wenn jetzt $e^{\Theta_0 C_h''/\vartheta} = e_h$ ist,

$$p = \frac{p_1 k_1 e_2 + p_2 k_2 e_1}{1 - (p_1 k_1 c_2^2 e_2 + p_2 k_2 c_1^2 e_1) C_0 / \vartheta}. \tag{176}$$

Diese (komplizierten) Formeln scheinen die vorhandenen Beobachtungen über Dampfdrucke binärer Gemische, die man insbesondere Konowalow[1]) verdankt — soweit sich das ohne Kenntnis der Parameter beurteilen läßt — wenigstens qualitativ gut wiederzugeben. Sie vereinfachen sich, wenn die Volumenänderung bei der Mischung vernachlässigt und demgemäß $C_0 = 0$ gesetzt werden kann. —

Im vorstehenden haben wir uns durchaus auf den Fall beschränkt, daß die beiden Komponenten innerhalb der festen oder flüssigen Phase in allen Verhältnissen mischbar wären. Im gegenteiligen Fall ist an die Formeln (167) anzuknüpfen und, wenn die Komponente (1) in der Phase (′) nur in beschränkter Konzentration existieren kann, für die Q_h ein Ansatz von der Form (155) zu benutzen.

§ 79. Die eine Phase enthält nur eine Komponente.

Enthält die dampfförmige Phase nur allein die Komponente (2), so verlieren die ersten Gleichungen in (167) bis (169) ihre Bedeutung, in den zweiten ist $k_2'' p = p_2''$ mit p zu vertauschen. So folgt aus (167²)

$$\zeta_{20}' + Q_2 = \Theta_2 + B_2 \vartheta \ln(p), \tag{177}$$

und aus (169²)

$$(p - p_2) v_{20}' + Q_2 = B_2 \vartheta \ln(p/p_2), \tag{178}$$

was nur gilt, wenn der Fall der reinen Komponente (2) erreichbar ist; p_2 bezeichnet den Gleichgewichtsdruck, der der reinen Komponente (2) bei der Temperatur ϑ zugehört. Diese Formel liefert die Beziehung zwischen Gleichgewichtsdruck und -temperatur und dem Mischungsverhältnis der festen oder flüssigen Phase. Bezüglich ihrer Diskussion

[1]) Konowalow, Wied. Ann. Bd. 14, S. 34, 269, 1881.

kann auf das in § 61 zu der allgemeinen Bedingung $\zeta_2^{(a)} = \zeta_2^{(b)}$ Gesagte verwiesen werden.

Ob die flüssige oder feste Mischung die Komponente (1) in beliebiger oder nur in begrenzter Menge enthalten kann, kommt bei dem vorstehenden nur insoweit in Betracht, als man, je nachdem das eine oder das andere stattfindet, für Q_2 eine andere Reihe benutzen wird. In jedem Falle stellt Formel (177) und (178) je eine Erweiterung der nach § 73 für sehr verdünnte Lösungen geltenden Gesetze dar.

Vernachlässigt man wie S. 237 das in v'_{20} multiplizierte Glied, so resultiert

$$p = p_2 e^{Q_2/B_2\vartheta},$$

was sich ebenso behandeln läßt, wie die kompliziertere Formel (172).

Für die Verdampfung der Masseneinheit der Komponente (2) ist nach (35) Wärmeaufnahme und Volumenvergrößerung gegeben durch

$$(179)\quad \begin{cases} \lambda'' = \vartheta \dfrac{\partial}{\partial \vartheta}(\zeta'_2 - \zeta''_2) = \vartheta \left(\dfrac{\partial (\zeta'_{20} - \Theta_2)}{\partial \vartheta} + \dfrac{\partial Q_2}{\partial \vartheta} - B_2 \ln(p) \right) \\ u'' = -\dfrac{\partial}{\partial p}(\zeta'_2 - \zeta''_2) = -\left(\dfrac{\partial \zeta'_{20}}{\partial p} + \dfrac{\partial Q_2}{\partial p} - \dfrac{B_2 \vartheta}{p} \right). \end{cases}$$

Wir nehmen für ζ'_{20} den in (94) angegebenen Wert $T_{20} + p v'_{20}$, in dem T_{20} nur ϑ enthält und v'_{20} von p und ϑ merklich unabhängig ist.

In dieser Annäherung ist $\partial (\zeta'_{20} - \Theta_2)/\partial \vartheta$ eine Funktion von ϑ allein. Wendet man dann die erste Gleichung auf die reine Komponente (2) an und bezeichnet die ϑ entsprechende Verdampfungswärme durch λ''_2, den zugehörigen Gleichgewichtsdruck durch p_2, so resultiert

$$(180)\qquad \lambda'' - \lambda''_2 = \vartheta \left[\frac{\partial Q_2}{\partial \vartheta} - B_2 \ln\left(\frac{p}{p_2}\right) \right],$$

wobei in mehr oder weniger großer Annäherung $\partial Q_2/\partial \vartheta$ als konstant gelten kann.

In der gleichen Annäherung ist $\partial \zeta'_{20}/\partial p = v'_{20}$ das spezifische Volumen der Komponente (2) in der Phase ($'$), $B_2\vartheta/p$ ebenso $= v''_{20}$, also

$$(181)\qquad u'' = v''_{20} - v'_{20} - \frac{\partial Q_2}{\partial p},$$

was mit (89[1]) offenbar übereinstimmt.

Eine interessante Anwendung findet Gleichung (177) auf den Fall eines Systems aus einem Gas (2) und der Lösung desselben in einer selbst nicht merklich verdampfenden Flüssigkeit (1). Hier ist der Fall der reinen Komponente (2) nicht erreichbar, denn das Gas allein existiert bei den für das betrachtete System anzunehmenden p und ϑ nicht in zwei Phasen. Aus demselben Grund ist in (177) ζ_{20} das Potential der Komponente (2) im gasförmigen Zustand bei dem gegebenen p und ϑ, d. h. die auf der rechten Seite der Gleichung (177) stehende Größe. Somit reduziert sich hier die Gleichgewichtsbedingung auf

$$Q_2 = 0, \tag{182}$$

was nach S. 206 eine Beziehung zwischen p, ϑ und q darstellt, und aus den Formeln (179) wird

$$\lambda'' = \vartheta \frac{\partial Q_2}{\partial \vartheta}, \quad u'' = -\frac{\partial Q_2}{\partial p}. \tag{183}$$ —

Enthält dagegen die flüssige oder feste Phase nur die Komponente (1), so kommt die zweite Formel (167) bis (169) in Wegfall und (169^1) liefert wegen $Q_1 = 0$

$$(p - p_1) v'_{10} = B_1 \vartheta \ln(k''_1 p/p_1) = B_1 \vartheta \ln(p''_1/p_1). \tag{184}$$

Diese Bedingung kommt insbesondere in dem Falle des Gleichgewichtes einer Flüssigkeit mit dem Gemisch ihres Dampfes in ein indifferentes, auch nicht merklich in der Flüssigkeit lösbares Gas zur Geltung. p''_1 ist der Partialdruck des Dampfes, $p - p''_1 = p''_2$ der des Gases, p_1 der Gleichgewichtsdruck des reinen Dampfes gegen die Flüssigkeit.

Ist $p''_1 - p_1$ klein neben p_1, so ergibt die letzte Formel

$$(p''_1 + p''_2 - p_1) v'_1 = \frac{B_1 \vartheta}{p_1} (p''_1 - p_1),$$

oder bei Einführung des spezifischen Volumen $v''_1 = B_1 \vartheta / p_1$ des Dampfes bei den Variabeln p_1 und ϑ auch

$$p''_2 v'_1 = (p''_1 - p_1)(v''_1 - v'_1). \tag{185}$$

Die Vernachlässigung des spezifischen Volumens der Flüssigkeit v'_1 neben demjenigen des Dampfes v''_1 liefert schließlich

$$p''_1 - p_1 = p''_2 \frac{v'_1}{v''_1}; \tag{186}$$

die Anwesenheit eines indifferenten Gases neben dem Dampfe erhöht dessen Sättigungsdruck um das v_1'/v_1''-fache des Gasdruckes.

Beobachtungen über den erörterten Effekt sind wiederholt angestellt, doch meist unter Umständen, welche die Anwendung unserer vereinfachenden Annahmen kaum gestatten und daher nur nach qualitativer Seite Bestätigungen der Theorie enthalten.

Andrews[1]) fand z. B., daß Kohlensäure, die bei 7°,6 Celsius sich unter 42,5 Atmosphären Druck verflüssigt, nach Zufügung von 4/3 ihres Volumens Stickstoff bei einem Gesamtdruck von 284 Atmosphären noch dampfförmig blieb. Wir haben S. 138 gesehen, daß unter den benutzten Werten von p und ϑ Kohlensäure nicht mehr genau den Gasgesetzen folgt; deshalb ist eine quantitative Verwertung dieser Beobachtung nicht möglich; doch sieht man ohne weiteres, daß der Partialdruck der Kohlensäure im zweiten Falle erheblich größer gewesen ist, als der Kondensationsdruck im ersten.

§ 80. Koexistenz fester und flüssiger Phasen.

Sind von den koexistierenden Phasen beide fest, beide flüssig, oder eine fest und eine flüssig, so lassen sich spezielle Folgerungen nur mit Hilfe der vollständigen Ausdrücke für die Q-Funktionen beider Phasen erhalten, welche letztere nach dem in § 73 Ausgeführten nur durch Reihen darstellbar, und auch da zumeist bezüglich ihrer Parameter gegenwärtig noch unbekannt sind. Dieser Umstand wirkt auf die Diskussion der Resultate der Theorie hindernd ein.

Wir setzen nach (90) und (94)

$$(187)\qquad \zeta_{h_u}^{(i)} = \zeta_{h0}^{(i)} + Q_{h(i)} = p v_{h0}^{(i)} + T_h^{(i)} + Q_h^{(i)}, \quad h = 1, 2,$$

wobei die T_h Funktionen von ϑ allein bezeichnen und die v_{h0} jedenfalls als von p, zumeist auch als von ϑ unabhängig gelten können. Sind (′) und (⁰) die beiden Phasen, so lauten die Gleichgewichtsbedingungen

$$(188)\qquad p v_{h0}' + T_h' + Q_h' = p v_{h0}^0 + T_h^0 + Q_h^0, \quad h = 1, 2;$$

dürfen dieselben bis auf die Fälle der reinen Komponenten

---

[1]) Andrews, Phil. Mag. (5) T. 1, S. 78, 1871.

(1) und (2) benutzt werden, und bezeichnen wieder p_1 und p_2 für letztere die ϑ entsprechenden Gleichgewichtsdrucke, so gibt dies

$$(189) \qquad (p-p_h)(v'_{h0}-v^0_{h0})+Q'_h-Q^0_h=0\,,\ h=1,\,2\,.$$

Bezüglich der Diskussion dieser Formeln ist in Betracht zu ziehen, daß in den Fällen, wo jede der beiden Phasen ohne merkliche Volumenkontraktion aus ihren Komponenten entsteht, die Q_h nur ϑ enthalten. Hier kommt also p nur explizite vor; seine Elimination gibt eine Formel zwischen ϑ, q', q^0, also bei gegebenem ϑ den für das Gleichgewicht nötigen Zusammenhang zwischen q' und q^0 für beliebige p. Fehlt außer der Volumenänderung auch die Wärmetönung bei Herstellung der Gemische, so sind die Q_h mit ϑ proportional, so daß sich statt p auch ϑ leicht eliminieren läßt.

Fehlt die Komponente (2) in der Phase (^{0}), so bleibt von (189) nur die Bedingung

$$(190) \qquad (p-p_1)(v'_{10}-v^0_{10})+Q'_1=0\,,$$

die p ohne weiteres bestimmt.

§ 81. Zwei koexistierende flüssige Lösungen.

Ein durch seine Einfachheit besonders wichtiger Fall ist der, wo für beide Komponenten das Aggregat $pv^{(i)}_{h0}+T^{(i)}_h$ in beiden Phasen merklich gleich ist. Derselbe tritt in Strenge ein bei zwei koexistierenden Gemischen von zwei Flüssigkeiten, die sich nur innerhalb beschränkter Mischungsverhältnisse in einander lösen; denn dann sind die ζ_{h0} in beiden Phasen identisch. Hier lauten die Bedingungen (188)

$$(191) \qquad Q'_1=Q^0_1\,,\quad Q'_2=Q^0_2\,,$$

wobei sich die linksstehenden Q_h auf das Mischungsverhältnis in der einen, die rechtsstehenden auf dasjenige in der anderen der beiden koexistierenden Lösungen beziehen.

Es liegt nahe, zu vermuten, daß die beiden auf dieselbe Komponente bezüglichen Q_h, also Q'_1 und Q^0_1, sowie Q'_2 und Q^0_2, da es sich ja um gleichartige Phasen handelt, dieselben Funktionen von q' und q^0, resp. k' und k^0 sind, und daß demgemäß die durch (191) bestimmten q'

und q^0, resp. k_1' und k_1^0, gleichzeitige Doppelwurzeln der beiden Formeln

$$Q_1 = \text{Konst.} \quad \text{und} \quad Q_2 = \text{Konst.}$$

darstellen. Findet dies statt, so kann man die betreffenden Wurzeln auf geometrischem Wege folgendermaßen auffinden. Man stellt $Q_1 = f_1(k_1)$ und $Q_2 = f_2(k_1)$ — wobei je eine additive Konstante willkürlich bleibt — durch Kurven in einem $k_1\,Q$-Achsensystem dar und verschiebt diese Kurven längs der Q-Achse derartig gegeneinander, daß zwei ihrer Schnittpunkte gleiche Ordinaten erhalten. Die Abszissen dieser Schnittpunkte sind die gesuchten Wurzeln k_1' und k_1^0, denn für sie ist Gleichung (191) erfüllt.

In der Tat, durch die Verschiebung der Kurven werden die Ordinaten nur um je eine Konstante C_1, C_2 von Q_1 und Q_2 verschieden, und die zwei Schnittpunkte entsprechen den Gleichungen

$$C_1 + Q_1' = C_2 + Q_2', \quad C_1 + Q_1^0 = C_2 + Q_2^0;$$

da diese Punkte aber gleiche Ordinaten besitzen sollen, so ist

$$Q_1' = Q_1^0, \quad Q_2' = Q_2^0, \quad \text{q.e.d.}$$

Für die Q_h haben wir in (152) Reihen aufgestellt, die wir schreiben

$$(192)\quad \begin{aligned} Q_1/B_1 &= \vartheta \ln(k_1) + (1-k_1)^2[\Phi_0 + \Phi_2 + 2(\Phi_1 - \Phi_2)k_1 + ..] \\ Q_2/B_2 &= \vartheta \ln(k_2) + (1-k_2)^2[\Phi_0 + \Phi_1 + 2(\Phi_2 - \Phi_1)k_2 + ..] \end{aligned}$$

Q_1/B_1 hat also als Funktion von k_1 einen ganz ähnlichen Verlauf, wie Q_2/B_2 als Funktion von k_2. Da zudem gilt

$$(193)\quad \begin{aligned} \frac{\partial(Q_1/B_1)}{\partial k_1} &= \frac{\vartheta}{k_1} - 2(1-k_1)[\Phi_0 + \Phi_2 - (\Phi_1 - \Phi_2)(1-3k_1) + ..] \\ \frac{\partial(Q_2/B_2)}{\partial k_2} &= \frac{\vartheta}{k_2} - 2(1-k_2)[\Phi_0 + \Phi_1 - (\Phi_2 - \Phi_1)(1-3k_2) + ..], \end{aligned}$$

so kann man sich von dem Verlauf der Q_h-Kurven leicht eine Vorstellung machen.

Beide beginnen bei verschwindendem Argument k_h mit der Ordinate $-\infty$ und enden für $k_h = 1$ mit der Ordinate Null, der sie sich von negativen Ordinaten her nähern. Bricht man die Reihen mit den konstanten Gliedern der

Klammern ab, so erreichen die Q'_h Maxima und Minima für die Abszissen

$$k_h = \tfrac{1}{2}\left[1 \pm \sqrt{1 - 2\vartheta/(\Phi_0 + \Phi_i)}\right], \tag{194}$$

wobei $i = 1$ oder 2 ist, wenn $h = 2$ oder 1; man darf annehmen, daß dieser Verlauf durch die höheren Reihenglieder im allgemeinen nicht wesentlich geändert wird. Wir knüpfen demgemäß die Diskussion an die nebenstehende Fig. 37 an, die dem Gesagten entspricht, und betrachten der Bequemlichkeit halber die Funktionen Q_h/B_h statt Q_h selbst; offenbar ist diese Vertauschung ohne Einfluß auf die Erfüllung der Bedingungen (191).

Bei genau spiegelbildlich sich entsprechenden Formen beider Kurven, die in den in (192) mitgeteilten Gliedern für $\Phi_1 = \Phi_2$ eintritt, entstehen ohne weiteres drei Schnittpunkte, deren äußere gleiche Ordinaten besitzen und Abszissen k'_h und k^0_h ergeben, die $k'_h + k^0_h = 1$ machen. Bei hiervon hinreichend wenig verschiedenen Formen können durch vertikale Verschiebung der einen Kurve die Ordinaten der äußeren Schnittpunkte einander gleich gemacht werden; aber die Abszissen k'_h und k^0_h erfüllen die Bedingung $k'_h + k^0_h = 1$ hier nicht. (Fig. 38.) Rücken bei einer Änderung von p oder ϑ die Maxima und Minima der einzelnen Kurven einander näher, so gilt analoges von den äußeren Schnittpunkten; entsteht durch Zusammenfallen der Maxima und Minima eine Wendetangente, so fallen alle drei Schnittpunkte zusammen. Zugleich wird $k^0_h = k'_h$, die beiden koexistierenden Lösungen erhalten gleiche Konzentrationen, und die Grenze zwischen ihnen verschwindet. Haben die Kurven keine Maxima und Minima, so sind die beiden Flüssigkeiten vollkommen mischbar, d. h., sie können nur eine flüssige Phase bilden.

Wir haben hier also ein Analogon zu dem S. 139 u. f. besprochenen kritischen Punkte; doch handelt es sich jetzt im allgemeinen um Wertpaare p und ϑ, bei denen der stetige Übergang zwischen den beiden Phasen eintritt, somit um eine kritische Kurve. Allerdings kommen nach S. 232 Fälle vor, wo die Funktionen Φ_h den Druck nicht enthalten; dann gibt es also eine bestimmte kritische Temperatur für die Kombination (1) und (2), und ihr entspricht eine bestimmte, durch das Obige bestimmte kritische Konzentration.

In dem symmetrischen Fall ($\Phi_1 = \Phi_2$) ist

$$Q_h/B_h = \vartheta \ln (k_h) + (1 - k_h)^2 (\Phi_0 + \Phi_h),$$

ferner

$$\frac{\partial (Q_h/B_h)}{\partial k_h} = \frac{\vartheta}{k_h} - 2(1 - k_h)(\Phi_0 + \Phi_h),$$

woraus ersichtlich ist, daß nur für $2\vartheta < (\Phi_0 + \Phi_h)$ drei Schnittpunkte der beiden Q_h-Kurven möglich sind, die Wendetangente aber für $2\vartheta = (\Phi_0 + \Phi_h)$, und zwar für die Abszisse $k_h = \frac{1}{2}$ eintritt. Der symmetrische Fall, der sich in der Beziehung $k_h' + k_h^0 = 1$ kund tut, ist in großer Annäherung bei einer Mischung aus Furfurol und Wasser realisiert.[1])

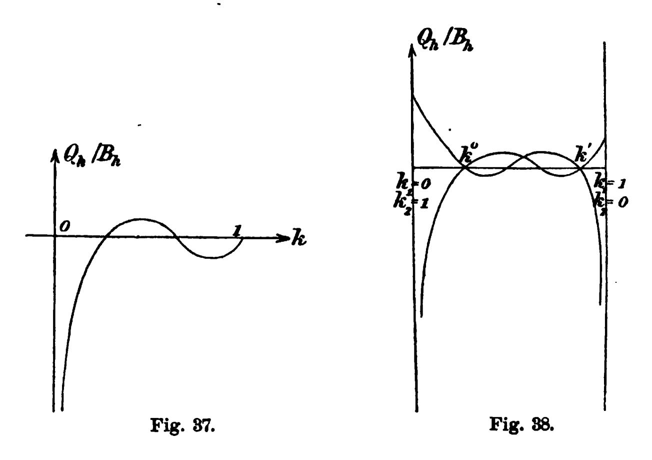


Fig. 37. Fig. 38.

Andere Lösungen liefern kleinere oder größere Abweichungen von der Relation $k_h' + k_h^0 = 1$, was auf entsprechende Verschiedenheiten zwischen den Funktionen Φ_1 und Φ_2 hinweist; über die Bedeutung dieser Größen ist in § 76 gesprochen worden. —

Noch sei auf einige Details der behandelten Vorgänge hingewiesen. Im allgemeinen entspricht das Bereich zweier koexistierender Lösungen tieferen, das nur einer Lösung höheren Temperaturen — in Analogie zu dem stetigen Übergang zwischen Dampf und Flüssigkeit, der nur bei hohen Temperaturen stattfindet. Ausnahmsweise kommt aber auch

---

[1]) Rothmund, Phys. chem. Zeitschr., Bd. 26, S. 454, 1898.

das Entgegengesetzte vor, wie z. B. bei wässerigen Lösungen von β-Collidin und Triäthylamin[1]).

Sind die Q'_h durch Beobachtungen, wie S. 231 ausgeführt, anderweit bestimmt, so sind die hier beschriebenen Erscheinungen aus diesen Werten vorauszusagen; die umgekehrte Verwendung derselben zur Bestimmung der Parameter der Q-Funktionen ist wegen der Kompliziertheit der Bedingungen nicht angezeigt, wenngleich das S. 202 erörterte Hindernis durch Benutzung der allgemeinen Reihen von vornherein beseitigt ist.

---

[1]) Rothmund, l. c. S. 460 u. f.

III. Abschnitt.

Ein System von beliebig vielen Komponenten und Phasen.

§ 82. Definitionen.

Wie die vorigen Abschnitte zeigen, komplizieren sich bereits beim Übergang von einer Komponente zu zwei die Verhältnisse, und wachsen die Schwierigkeiten einer Durchführung der Theorie bis zur Anwendbarkeit auf die einzelnen Erscheinungen ganz erheblich. Eine weitere Steigerung der Zahl der Komponenten wirkt in demselben Sinne nur noch nachdrücklicher, und schon für drei Komponenten sind ganz vereinzelte Probleme überhaupt nur in Angriff genommen. Die aufgestellten Prinzipien reichen zwar für die Behandlung von Systemen mit beliebig vielen Komponenten aus, aber die Formeln werden überaus kompliziert, und die Anzahl von Beobachtungen, die zur Bestimmung der in ihnen auftretenden Funktionen erforderlich sind, wird sehr groß. Demgemäß werden wir uns hier auf die Entwicklung einiger ganz allgemeiner Resultate und auf bloße Andeutungen über die Behandlung spezieller Probleme beschränken.

Wir betrachten ein System von k Komponenten in n Phasen, und zwar nehmen wir nach dem auf S. 170 und 221 Gesagten an, daß in jeder Phase alle Komponenten auftreten; wir können dann nachträglich den Anteil einer jeden einzelnen auf jede beliebige Kleinheit herabdrücken.

Als Komponenten (h) hatten wir S. 169 die einzelnen voneinander unabhängigen Bestandteile des Systems definiert. Bei den früheren speziellen und einfachen Fällen konnte ein Zweifel darüber, wie hiernach die Komponenten

des Systems zu bestimmen wären, nicht wohl entstehen. Für kompliziertere Fälle genügt zumeist die folgende einfache Regel: Man erhält die Komponenten eines Systems, indem man die Reihe der in demselben auftretenden chemischen Elemente bildet und von diesen diejenigen, deren Massenverhältnis in allen Phasen denselben, durch deren Konstitution bestimmten Wert hat, in jenen Verhältnissen zu Gruppen zusammenschließt. Jede dieser Gruppen, unter denen natürlich auch einzelne Elemente auftreten werden, stellt eine Komponente des Systems dar.

Kommt also z.B. in einem System, welches die Elemente H, O, Cl, Na enthält, H und O in jeder Phase nur in dem Massenverhältnis 2:16, Cl und Na nur in dem Massenverhältnis 35,3:23 vor, welche den Verbindungen H_2O und $ClNa$ entsprechen, so sind diese Kombinationen die Komponenten; ist aber etwa in einer oder mehreren Phasen O im Überschuß vorhanden, so ist H und O je für sich eine Komponente. Kommt dabei in einer oder einigen Phasen H und O in dem Verhältnis H_2O vor, so kann es vorteilhaft sein, H_2O und O statt H und O als Komponenten zu wählen.

Ob die Elemente, die in einer Komponente vereinigt sind, nur eine Art von Molekülen bilden oder aber mehrere, kommt bei dieser Behandlungsweise gar nicht in Betracht. In der flüssigen und festen Phase können Moleküle H_2O, $2H_2O$, $3H_2O$, ..., in der dampfförmigen Moleküle H_2O, H_2, O_2, H, O vorkommen, die Komponente in dem von Gibbs eingeführten Sinne ist immer dieselbe; nur das physikalische Verhalten, insbesondere die als Zustandsgleichung bezeichnete Relation zwischen Druck, Temperatur und spezifischem Volumen wird für sie in dem einen oder anderen Falle verschieden sein. Aber diese Eigenschaften betrachten wir gegenwärtig nicht als Gegenstand der Theorie, sondern als eine aus der Erfahrung abzuleitende Grundlage derselben. Eine andere Behandlungsweise wird im folgenden Abschnitt Darstellung finden.

Bei Systemen, welche mehrere verschiedene Verbindungen von derselben Zusammensetzung enthalten, versagt unter Umständen die obige Regel und verlangt eine Erweiterung in dem Sinne, daß jene Verbindungen als verschiedene Komponenten geführt werden. Ein Beispiel ist

Rechts- und Linksweinsäure, koexistierend mit einer Lösung beider. Wir behandeln dergleichen als Ausnahmefälle, statt der Regel eine sie umfassende komplizierte Form zu geben. —

Da die Phasen (i) nach ihrer Definition auf S. 13 notwendig räumlich getrennt sind, so kann man für das Potential Z des ganzen Systems jederzeit den Ansatz machen

$$Z = \sum_i Z^{(i)} = \sum_i \zeta^{(i)} m^{(i)}, \quad i = 1, 2, \ldots n, \tag{195}$$

worin $m^{(i)}$ die Masse der Phase (i) und $\zeta^{(i)}$ das Potential ihrer Masseneinheit bezeichnet; $\zeta^{(i)}$ hängt dabei außer von p und ϑ nur von der Zusammensetzung der Phase (i) ab. Zugleich kann man aber auch nach S. 170 zeigen, daß $Z^{(i)}$ eine homogene lineare Funktion der Massen der einzelnen Komponenten (c) ist, und demgemäß schreiben

$$Z^{(i)} = \sum_h \zeta_h^{(i)} m_h^{(i)}, \quad h = 1, 2, \ldots k, \tag{196}$$

wobei gilt

$$\zeta_h^{(i)} = \frac{\partial Z^{(i)}}{\partial m_h^{(i)}} = \frac{\partial Z}{\partial m_h^{(i)}}. \tag{197}$$

Bezeichnet man in Erweiterung der Festsetzung (6)

$$\frac{m_h^{(i)}}{m^{(i)}} = \frac{m_h^{(i)}}{\sum_j m_j^{(i)}} = c_h^{(i)}, \quad j = 1, 2 \ldots k, \tag{198}$$

als die (Massen-)Konzentration der Komponente (h) in der Phase (i), so sind die $\zeta_h^{(i)}$ Funktionen von p, ϑ und von den k Konzentrationen $c_h^{(i)}$, zwischen denen nach der Definition (198) die Beziehung $\sum_h c_h^{(i)} = 1$ besteht, von denen also nur $k - 1$ voneinander unabhängig sind.

Wegen (197) ist

$$\frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial m_g^{(i)}} = \frac{\partial \zeta_g^{(i)}}{\partial m_h^{(i)}}; \tag{199}$$

da nun die Massen nur durch die Konzentrationen $c_h^{(i)}$ in die $\zeta_h^{(i)}$ eingehen, so kann man die Differentialquotienten nach den $m_h^{(i)}$ in solche nach den $c_h^{(i)}$ verwandeln und erhält, wenn man in $\zeta_h^{(i)}$ die Konzentration $c_g^{(i)}$, in $\zeta_g^{(i)}$ aber $c_h^{(i)}$ als die abhängige betrachtet, leicht

(200) $$\sum_{j(g)} \frac{\partial \zeta_h^{(i)}}{\partial c_j^{(i)}} c_j^{(i)} = \sum_{f(h)} \frac{\partial \zeta_g^{(i)}}{\partial c_f^{(i)}} c_f^{(i)};$$

hierin bezeichnen die Indizes $j(g)$ und $f(h)$ an den Summenzeichen, daß j resp. f alle Werte von 1 bis k mit Ausschluß von g resp. von h annehmen soll. Diese Formeln sind wegen (197) wesentlich Identitäten.

§ 83. Die Gibbssche Phasenregel.

In dem vorausgesetzten System von k Gesamtkomponenten in n Phasen bestehen nach dem oben Gesagten zwischen den Massen $m_h^{(i)}$ der Komponenten keine anderen Bedingungen, als die der Konstanz der Gesamtmassen, welche lauten:

(201) $$m_h = \sum_i m_h^{(i)}, \quad h = 1, 2 \ldots k, \quad i = 1, 2 \ldots n.$$

Die Bedingung des Gleichgewichtes lautet wiederum nach S. 5
$$\delta_{p\vartheta} Z = 0,$$
und zwar verlangt das stabile Gleichgewicht, daß Z ein Minimum wird. Wegen

(202) $$Z = \sum_h \sum_i \zeta_h^{(i)} m_h^{(i)}$$

gibt dies bei Einführung der Lagrangeschen Multiplikatoren Λ_h

(203) $$\sum_h \sum_i (\zeta_h^{(i)} - \Lambda_h) \delta m_h^{(i)} = 0,$$

also, falls alle $\delta m_h^{(i)}$ willkürlich gewählt werden können,

(204) $$\zeta_h^{(1)} = \zeta_h^{(2)} = \ldots = \zeta_h^{(n)} = \Lambda_h, \quad h = 1, 2 \ldots k;$$

dies stellt $k(n-1)$ Gleichungen zwischen den $\zeta_h^{(i)}$ dar, von denen nach S. 26 eine jede das Gleichgewicht einer Komponente zwischen zwei Phasen bestimmt.

Die Anzahl der in den $\zeta_h^{(i)}$ auftretenden Variabeln ist $n(k-1)+2$; in jeder Phase kommen nämlich $k-1$ unabhängige Konzentrationen vor, außerdem variiert p und ϑ. Die Anzahl der Bedingungen darf nicht größer sein, als die Anzahl der zu bestimmenden Variabeln; somit gelangen wir zu der Ungleichung

$$n(k-1)+2 \geqq k(n-1)$$

oder

(205) $$k+2 \geqq n;$$

die Anzahl der koexistierenden Phasen kann höchstens gleich sein der um zwei vermehrten Zahl der Komponenten.

In dem Grenzfall $k+2=n$ sind durch die Bedingungen alle Variabeln bestimmt; es gibt also nur diskrete Wertsysteme — in der $p\vartheta$-Ebene diskrete Punkte —, für welche die Koexistenz von $k+2$ Phasen möglich ist. Eine stetige Variation irgend einer Variabeln ist hier innerhalb des Gleichgewichtes nicht möglich; das System ist nonvariant.

Ist $k+1=n$, so kann über eine Variable frei verfügt werden; aus ihr bestimmen sich dann die übrigen. In der $p\vartheta$-Ebene können die entsprechenden Zustände bezüglich des Zusammenhanges zwischen p und ϑ durch eine Kurve wiedergegeben werden, wobei allerdings die jedem Zustand zugehörigen Werte der $c_h^{(i)}$ nicht Ausdruck gewinnen. Hier ist das System monovariant.

Für jedes weitere Fallen von n um eine Einheit wird eine Variable mehr frei verfügbar, die Systeme werden divariant, trivariant usf.

Diese Namen beziehen sich, wie man sieht, auf die Freiheitsgrade der Variabeln p, ϑ, $c_h^{(i)}$. Mit den Massen $m_h^{(i)}$ verhält es sich in gewisser Hinsicht umgekehrt. Für sie gelten k Gleichungen von der Form (201)

$$m_h = \sum_i m_h^{(i)},$$

außerdem $n(k-1)$ Gleichungen (198)

$$c_h^{(i)} = \frac{m_h^{(i)}}{\sum_j m_j^{(i)}}.$$

Die Anzahl β der Bedingungen ist also $n(k-1)+k$, die Anzahl α der Massen $m_h^{(i)}$ ist nk, es gilt also

(206) $$\alpha - \beta = n - k.$$

Hieraus folgt, daß für $n=k+2$ zwei Massen $m_h^{(i)}$ willkürlich gewählt, also eine zweifach unendliche Reihe von Massenumsetzungen innerhalb des Gleichgewichtszustandes vorgenommen werden können; ist $n=k+1$, so ist eine

Masse $m_h^{(i)}$ willkürlich, und die mögliche Reihe von Umsetzungen ist einfach unendlich.

Ist $n = k$, so sind alle Massen $m_h^{(i)}$ bestimmt; Umsetzungen werden erst möglich, wenn eine der Gesamtmassen m_h variiert wird; ist $n < k$, so sind die Massen $m_h^{(i)}$ überhaupt nur dann bestimmbar, wenn man eine der Gesamtmassen m_h verfügbar läßt, usf. Man erkennt leicht, wie diese Verhältnisse Verallgemeinerungen des im II. Abschnitt für nur zwei Komponenten Gefundenen darstellen.

Im vorstehenden ist, wie S. 247 hervorgehoben wurde, angenommen, daß in allen Phasen auch alle Komponenten auftreten. Die abgeleiteten Regeln bleiben aber in Geltung, wenn in gewissen Phasen bestimmte Komponenten fehlen. Mit dem Ausfall an verfügbaren Konzentrationen geht der Wegfall von Gleichungen von der Form (204) parallel, insofern für eine fehlende Komponente (j) in der Phase (m) kein $\zeta_j^{(m)}$ in Rechnung zu setzen ist. Die Differenz zwischen der Anzahl der Variabeln und der Anzahl der Bedingungen ändert sich hierdurch nicht.

Die vorstehenden Gesetzmäßigkeiten werden unter dem Namen der Gibbsschen Phasenregel zusammengefaßt. Die Beobachtung hat für sie vielfältige Bestätigung geliefert; doch fehlt es auch nicht an Vorgängen, die mit ihr scheinbar im Widerspruch stehen. Zwar hat sich in allen Fällen, wo die Theorie Gleichgewicht verlangte, auch Gleichgewicht ergeben; aber die Beobachtung lieferte Gleichgewicht auch in Fällen, wo dasselbe nach der Theorie nicht hätte eintreten dürfen. Wie schon S. 165 bemerkt, scheinen in der Wirklichkeit den Umsetzungen häufig Widerstandskräfte entgegenzuwirken, die nicht in die Theorie aufgenommen sind und die entweder, wie die äußere Reibung fester Körper, in Strenge Gleichgewicht in einem gewissen Umkreis der von der (reibungslosen) Theorie geforderten Bedingungen gestatten, oder, wie die innere Flüssigkeitsreibung, die Bewegung nach der theoretischen Gleichgewichtslage hin so verzögern, daß scheinbar ein Gleichgewicht unter anderen Umständen eintritt — ähnlich wie eine Emulsion aus zwei verschieden dichten Flüssigkeiten im Gleichgewicht zu sein scheint, während sie in Wahrheit durch die Schwere entmischt wird.

Gehen wir schließlich, um die allgemeinen Regeln auf den ersten der komplizierteren Fälle anzuwenden, noch ein

wenig auf die Betrachtung eines Systems von drei Komponenten ein[1]), so sind in diskreten Punkten der $p\vartheta$-Ebene je fünf Phasen koexistenzfähig. Diese Punkte stellen sich dar als die Schnittpunkte von Kurven, in denen je vier Phasen koexistieren können, und diese Kurven begrenzen Gebiete mit je drei Phasen. Die Punkte sind definiert durch die zwölf Gleichungen

$$\zeta_h^{(a)} = \zeta_h^{(b)} = \zeta_h^{(c)} = \zeta_h^{(d)} = \zeta_h^{(e)}, \quad h = 1, 2, 3,$$

die Schnittkurven durch dasselbe System nach Fortlassung der entweder auf die Phase (a) oder (b) oder (c) oder (d) oder (e) bezüglichen Glieder. Die beiden durch eine solche Kurve getrennten Gebiete müssen sonach Phasen enthalten, von denen zwei gleich sind und eine verschieden ist, damit in der Grenze nicht mehr als vier koexistieren. Das für die Umgebung eines fünffachen Punktes geltende Verteilungsschema ist also eine einfache Erweiterung der in Fig. 35 auf S. 200 dargestellten. Bezüglich der metastabilen Zustände darf auf das S. 158 Gesagte verwiesen werden.

§ 84. Bestimmung der Potentiale in allgemeineren Fällen.

Für die vollständige Entwicklung der Gleichgewichtsbedingungen bedarf man wiederum der Ausdrücke für die Potentiale $\zeta_h^{(i)}$ der Komponenten in den verschiedenen Phasen. Die Hilfsmittel ihrer Bestimmung aus den Potentialen der getrennten Komponenten sind die im Anfang des II. Abschnittes auseinandergesetzten. Die allgemeinen Formeln (84)

$$\frac{\partial}{\partial p}(Z_2 - Z_1) = V', \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{Z_2 - Z_1}{\vartheta}\right) = -\frac{\Omega'}{\vartheta^2},$$

für die eine irreversible, aber isopiestische Veränderung zwischen gleichen Endtemperaturen begleitende Volumenänderung und Wärmeaufnahme, in denen Z_1 und Z_2 die Werte des Potentiales eines und desselben Systems im ersten und im zweiten Zustand bezeichnen, gelten allgemein und gestatten die Anwendung auf Systeme von beliebig vielen Komponenten. Ihre Verwendung in der S. 203 u. f. erörterten

---

[1]) S. zahlreiche Untersuchungen von Schreinemaker, Zeitschr. f. phys. Chemie von Bd. 15 an.

Weise führt zu Formeln von der Gestalt

$$
(207)\qquad
\begin{aligned}
Z^{(i)} &= \sum_h m_h^{(i)} \zeta_{h0}^{(i)} + Q^{(i)} \sum_h m_h^{(i)}, \\
\zeta_h^{(i)} &= \zeta_{h0}^{(i)} + Q_h^{(i)}, \quad Q_h^{(i)} = Q^{(i)} + \frac{\partial Q^{(i)}}{\partial m_h^{(i)}} \sum_j m_j^{(i)},
\end{aligned}
$$

die (90) resp. (91) entsprechen und in denen $\zeta_{h0}^{(i)}$ das Potential der reinen Komponente (h) bei den Argumenten p und ϑ, die $Q^{(i)}$ aber Funktionen von p, ϑ und allen Konzentrationen $c_h^{(i)}$ $(h = 1, 2 \ldots k)$ innerhalb der Phase (i) bezeichnen; für feste und flüssige Phasen besitzen die $Q^{(i)}$ in Annäherung die Form $Fp + \Theta$, unter F eine Funktion nur der Konzentrationen, unter Θ eine Funktion auch der Temperatur verstanden. In den Θ läßt sich ein mit ϑ proportionaler Anteil durch Beobachtungen über die Vorgänge bei der irreversibeln Mischung nicht bestimmen.

Die Methode reversibler Mischung mit Hilfe von halbdurchlässigen Wänden gestattet gleichfalls die Anwendung auf beliebig viele Komponenten, und es ist sowohl in dem Falle eines Gemisches idealer Gase, wie auch in dem einer verdünnten Lösung auf S. 214 und 222 bereits darauf hingewiesen worden, wie sich die erhaltenen Resultate auf Systeme mit beliebig vielen Komponenten verallgemeinern lassen.

Infolge hiervon kann man nun auch leicht die Reihen für die Q-Funktionen, über die in § 75 gehandelt ist, auf den Fall einer größeren Komponentenzahl erweitern. So erhält man z. B. für den Fall dreier Komponenten statt (152) bei Beschränkung auf die beiden ersten Glieder

$$
(208)\qquad
\begin{aligned}
Q &= \vartheta[c_1 B_1 \ln(k_1) + c_2 B_2 \ln(k_2) + c_3 B_3 \ln(k_3)] \\
&\quad + \frac{c_2 c_3 B_2 B_3 \Phi_{01} + \ldots}{c_1 B_1 + \ldots} + \ldots, \\
Q_1 &= B_1\{\vartheta \ln(k_1) + [k_2^2 \Phi_{03} + k_3^2 \Phi_{02} + k_2 k_3 (\Phi_{02} + \Phi_{03} - \Phi_{01})] + \ldots\}
\end{aligned}
$$

usf., wobei die Φ nur p und ϑ enthalten. —

Eine Reihe von Folgerungen der Theorie sind mit den für zwei Komponenten gefundenen völlig konform. Z. B. ergeben die Überlegungen über die Koexistenz einer flüssigen und einer dampfförmigen Phase aus § 78 bei den dort eingeführten Vernachlässigungen statt (170) die Bedingungen

$$
(209)\qquad Q_h = B_h'' \vartheta \ln(k_h'' p/p_h) = B_h'' \vartheta \ln(p_h''/p_h), \quad h = 1, 2, 3.
$$

Wegen

$$\Sigma k_h'' = 1\,, \quad \Sigma p_h'' = p$$

olgt hieraus anstatt (172)

$$p = p_1 e^{Q_1/B_1 \vartheta} + p_2 e^{Q_2/B_2 \vartheta} + p_3 e^{Q_3/B_3 \vartheta} + \ldots, \tag{210}$$

eine Formel, die p für gegebenes ϑ und gegebenes Mischungsverhältnis der flüssigen Phase bestimmt.

§ 85. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmittel.

Ein einfachstes Beispiel für das Gleichgewicht **dreier** Komponenten bietet ein System von zwei gegenseitig nicht merklich löslichen Flüssigkeiten (1) und (2), in denen beiden ein dritter Stoff (3) gelöst ist. Hier besteht nur die eine Bedingung der Gleichheit der Potentiale des gelösten Stoffes in beiden Flüssigkeiten resp. in beiden Phasen (′) und (″), d. h. die Formel

$$\zeta_3' = \zeta_3''. \tag{211}$$

Führt man die Ausdrücke (207^2) für die $\zeta_h^{(i)}$ ein, so gibt dies, da ζ_{30}' sich gegen ζ_{30}'' hinweghebt,

$$Q_3' = Q_3''. \tag{212}$$

Sind beide Lösungen derartig verdünnt, daß die Werte der Q_h aus § 72 benutzt werden können, setzt man $m_3'/m_1 = q'$, $m_3''/m_2 = q''$ und bezeichnet mit (P) eine Funktion von p und ϑ allein, so ergibt diese Formel bei Fortlassung der unteren Indizes 3 an B' und B''

$$(P) = B' \ln(q') - B'' \ln(q''); \tag{213}$$

bei Einführung von

$$\mu' B' = \mu'' B'' = R$$

liefert dies

$$\mu' \mu'' (P)/R = \ln\left(q'^{\mu''}/q''^{\mu'}\right),$$

oder kürzer bei Einführung einer andern Funktion P von p und ϑ allein

$$P = q'^{\mu''}/q''^{\mu'}. \tag{214}$$

Sind also die Molekulargrößen μ der gelösten Substanz in beiden Lösungsmitteln gleich, so ist das

Verhältnis der q für beide Lösungsmittel eine Funktion von p und ϑ allein, mithin unabhängig von den vorhandenen Massen. Im andern Falle treten die betreffenden Molekulargrößen in den Exponenten auf.

Diese Formel ist von Nernst[1]) durch Beobachtungen über die Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Wasser (1) und Äther (2), sowie zwischen Wasser (1) und Benzol (2) bestätigt worden; im ersten Falle fand sich $\mu' = \mu''$, im zweiten $\mu' = \frac{1}{2}\mu''$, was mit den Ergebnissen rein chemischer Überlegungen im Einklang ist.

Für Lösungen von größerer Konzentration können, da hier die Funktionen Q_h kompliziertere Formen besitzen, diese einfachen Gesetze nicht bestehen.

Wenn noch mehrere andere Substanzen (4), (5)... neben (3) in den beiden Flüssigkeiten gelöst sind, so gilt für eine jede von ihnen eine Gleichung von der Form (212). Bei hinreichender Verdünnung sind die Q_h für jede Substanz von der Anwesenheit der andern Substanzen unabhängig; dann gelten also die oben hervorgehobenen Gesetzmäßigkeiten für jede von ihnen gerade ebenso, als wenn die andern nicht anwesend wären. Bei stärkeren Konzentrationen kommt diese Unabhängigkeit in Wegfall, denn wie die Entwicklungen von S. 254 zeigen, wird dann Q_h von allen in der Phase anwesenden Komponenten abhängig. Die hier geltenden Gesetze sind bereits für nur zwei gleichzeitig gelöste Körper recht kompliziert.

Nach der Phasenregel kann im Falle der Koexistenz der (oben angenommenen) zwei nicht mischbaren Lösungen $(1 + 3)$ und $(2 + 3)$ derselben Substanz (3) außer p und ϑ noch eine der Massen beliebig variiert werden. Koexistiert mit den beiden Lösungen noch eine dritte Phase, z. B. der Dampf beider Flüssigkeiten, so ist durch p und ϑ das Mischungsverhältnis beider Lösungen völlig bestimmt.

---

[1]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 8, S. 110, 1891.

IV. Abschnitt.

Berücksichtigung verschiedener Molekülarten.

§ 86. Problemstellung.

Die Komponenten eines Systems sind nach S. 169 die voneinander unabhängigen Bestandteile desselben, zu deren Bestimmung im allgemeinen die Regel führt, daß man die Reihe der chemischen Elemente bildet, die in dem System enthalten sind, und diejenigen zu einer Komponente zusammenfaßt, deren Massenverhältnis in allen Phasen eine konstante Größe ist. So sind beispielsweise oben in einem System aus Salz, Eis, Salzlösung, Wasserdampf als die beiden Komponenten Wasser und Salz geführt.

Aber die mit diesem Schema entwickelte Theorie gibt doch nicht auf alle Fragen Antwort, bestimmt den Zustand aller Phasen nicht immer vollständig. Der Wasserdampf in dem obigen Beispiel ist bei höheren Temperaturen dissoziiert, d. h. teilweise zersetzt; es kommen in ihm neben den Molekülen H_2O auch Moleküle H_2 und O_2, schließlich selbst H und O vor. Das flüssige Wasser oder die wässerige Lösung enthält wahrscheinlich Moleküle, die mehr Atome umfassen, als die Formel H_2O aufzählt; es ist, und zwar vielleicht in manigfaltiger Weise polymerisiert; sogar aus Lösungsmittel und gelöster Substanz gebildete komplexe Moleküle können in den Lösungen vorhanden sein. Alle diese molekularen Veränderungen lassen sich durch die Zustandsgleichung, d. h. die der Phase entsprechende Relation zwischen p, v und ϑ, die als durch die Beobachtung bestimmt gelten kann, in der Theorie summarisch berück-

sichtigen, sie können aber auch selbst zum Gegenstand der Theorie gemacht werden. In der Tat: die Dissoziationen und Polymerisationen liefern eine Art verschiedener Phasen der Substanz H_2O, deren Massen sich mit Druck und Temperatur ändern und zwischen denen bestimmte Bedingungen erfüllt sein müssen, damit sie innerhalb des Gemisches der verschiedenartigen Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren können. Diese Bedingungen aufzustellen müssen aber die thermodynamischen Prinzipien, die oben bei den Gemischen zur Anwendung gebracht sind, gestatten.

Man kann demgemäß zwei Betrachtungsweisen unterscheiden, von denen die erstere allein auf gewisse Gesamtresultate ausgeht, die letztere tiefer in das Wesen der Vorgänge eindringt. Für diese beiden Aufgaben müssen dann die Komponenten verschieden gewählt werden. Im ersten Falle faßt man (wie oben gesagt) alle Elemente, deren relative Massen in allen Phasen konstant sind, zu Gesamtkomponenten zusammen; hier sind dann die Formeln

$$m_h = \sum_i m_h^{(i)},$$

welche die Gesamtmasse jeder Komponente in allen Phasen bestimmen, die einzigen geltenden Bedingungen. Im zweiten Falle wird man passend so verfahren, daß man jede Molekülgattung als Teilkomponente führt und alle durch die stattfindenden Umsetzungen gelieferten Beziehungen zwischen ihren Massen aufstellt; in dem obigen Beispiel des Wasserdampfes würden diese Beziehungen der Ausdruck für diejenigen Umsetzungen sein müssen, die in bekannten Symbolen geschrieben lauten:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2, \quad H_2 = 2H, \quad O_2 = 2O.$$

Die letzte Betrachtungsweise hat wegen gewisser Schwierigkeiten nur in seltenen Fällen Anwendung gefunden; einmal sind stattfindende Dissoziationen und Polymerisationen nicht ohne weiteres wahrnehmbar, da die Beobachtungen sich stets auf das Gemisch verschiedener Molekülgattungen beziehen; sodann aber müssen für die theoretische Verwertung der Hypothese bis zur Ableitung von mit der Beobachtung vergleichbaren Gesetzen gewisse Funktionen, welche hier die Stelle der Potentiale $\zeta_h^{(i)}$ einnehmen, bekannt sein, und ihre Bestimmung ist bisher nur in einzelnen Fällen gelungen.

Daß hier eine wesentliche neue Schwierigkeit vorliegt, erkennt man leicht.

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Potentiale von Gemischen war nach S. 202 u. f. die Beobachtung der Vorgänge, welche die Mischung der zuvor unter gleichem p und ϑ getrennten Komponenten begleiteten. Aber die verschiedenen Molekülarten derselben Gesamtkomponente sind häufig im getrennten Zustand gar nicht beständig; derartige Mischungen können also nicht wirklich ausgeführt und die begleitenden Vorgänge nicht wirklich untersucht werden. In der Tat, wenn hier bei einem Wertpaar p und ϑ eine Komponente nach einem bestimmten Gesetz dissoziiert ist, so sind die Molekülarten eben nur in diesem Mischungsverhältnis im Gleichgewicht, und wenn man für einen Moment die eine von ihnen (etwa mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand) isoliert hätte, so würde sie sich derartig durch Zerfällungen oder Verbindungen umwandeln, daß jene Gleichgewichtsmischung wieder entstände.

Dieser Umstand fällt besonders ins Gewicht, wenn es sich um reversible Veränderungen handelt, die nach Bd. I, S. 104 ein unendlich langsames Operieren verlangen.

Demgemäß spielen die Beobachtungen der früher vorausgesetzten Art bei den neuen Problemen nicht eine so wesentliche Rolle; auch die früher benutzten nur in Gedanken ausgeführten reversibeln Prozesse werden öfters bedenklich; an beider Stelle treten dann plausible Hypothesen, die an die molekulare Vorstellung anknüpfen, und deren Berechtigung durch die Vergleichung der Resultate der auf sie gegründeten Theorie mit der Erfahrung geprüft werden muß.

§ 87. Molekulare Umlagerungen.

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem einfachen Fall, daß die verschiedenen Teilkomponenten nur in einer Phase existieren, so daß wir die betreffenden Symbole ohne oberen Index lassen können. Für das Potential des Systems schreiben wir dann nach S. 249

$$Z = \Sigma m_h \zeta_h, \quad h = 1, 2, \ldots k, \tag{215}$$

wo nun die spezifischen Potentiale ζ_h der Teil-

komponenten oder Molekülarten Funktionen von p, ϑ und den Mischungsverhältnissen

$$m_1 : m_2 : \ldots : m_k$$

sind. Die Bedingung des Gleichgewichtes ist, daß Z durch die m_h zu einem Minimum gemacht wird, resp., daß gilt

$$\delta Z = \Sigma \zeta_h \delta m_h = 0, \tag{216}$$

unter δm_h die virtuellen Veränderungen der Massen der Teilkomponenten verstanden.

Zwischen dem δm_h bestehen Bedingungen, welche durch die Gesetze der möglichen molekularen Umlagerungen gegeben sind und je nach den Umständen verschiedenen Charakter haben. Gemeinsam ist allen, daß sie sich durch die Molekulargewichte der vorkommenden Teilkomponenten ausdrücken; es empfiehlt sich demgemäß ein für alle Male, deren Massen durch die ihnen entsprechende Angabe von Grammolekülen oder Molen auszudrücken, gemäß dem Schema

$$m_h = n_h \mu_h, \tag{217}$$

worin μ_h das Molekulargewicht in Grammen bezeichnet (in der Regel auf $H_2 = 2$ bezogen) und n_h eine Zahl ist. Dies gibt an die Hand, das Potential ζ_h weiterhin nicht auf die Masse Eins, sondern auf die Masse μ_h zu beziehen, und wir wollen demgemäß setzen

$$\mu_h \zeta_h = z_h, \tag{218}$$

somit also

$$\left\{ \begin{array}{ll} & Z = \Sigma n_h z_h \\ \text{und} & \delta Z = \Sigma z_h \delta n_h = 0. \end{array} \right. \tag{219}$$

Die Umlagerungen sind hiernach durch Beziehungen zwischen den δn_h zu charakterisieren. —

Eine einfache Umlagerung wollen wir ein System von Veränderungen δn_h nennen, die sämtlich durch eine einzige von ihnen bestimmt sind. Eine solche findet z. B. statt bei der Dissoziation des Wasserdampfes nach dem Schema $2H_2O = 2H_2 + O_2$; andere würden bei den Zerfällungen $O_2 = 2O_1$ und $H_2 = 2H_1$ eintreten.

Mehrere gleichzeitige einfache Umlagerungen können entweder durchaus verschiedene Molekülgattungen betreffen und demgemäß voneinander unabhängig sein; sie können auch einige Molekülarten gemeinsam haben, zumeist so, wie bei dem vorstehenden Beispiel, daß eines oder mehrere der bei dem ersten Prozeß gebildete Moleküle bei den weiteren abermals zerfallen. Solche Umlagerungen mögen zusammengesetzte oder sukzessive heißen.

Eine einfache Umlagerung kann in kleinerem oder größerem Umfang stattfinden; in jedem Falle gibt es eine kleinste Zahl von Molekülen, die dabei ins Spiel treten kann: es sind die in den chemischen Formeln vorkommenden. Weniger als zwei Moleküle H_2O können z. B. bei der Dissoziation nach dem Schema $2H_2O = 2H_2 + O_2$ nicht in Aktion treten. Eine Umlagerung innerhalb der kleinstmöglichen Zahl von Molekülen wollen wir eine elementare nennen.

Jede der betrachteten Umlagerungen kann in einem, wie in dem entgegengesetzten Sinne stattfinden; wir wollen einen Sinn (in der Regel den, bei welchem die Anzahl der Moleküle zunimmt, z. B. also denjenigen der Dissoziation) als den positiven oder direkten, den entgegengesetzten als den negativen oder inversen bezeichnen.

Die bei einem elementaren positiven Prozeß zerfallenden Molekülarten wollen wir, wo es sich um deren Unterscheidung handelt, durch den Index n, die neu auftretenden durch den Index m charakterisieren und die betreffenden Anzahlen α_n und α_m nennen, so daß also unter den Teilkomponenten (h) solche von der Art (m) und solche von der Art (n) unterschieden werden. Es gilt dann für die Änderungen der Molekülzahlen bei einer beliebigen positiven einfachen Umwandlung, falls A eine beliebige positive Zahl bezeichnet,

$$\delta n_m = + A\alpha_m, \quad \delta n_n = - A\alpha_n. \tag{220}$$

Der Index n soll auf das negative Vorzeichen der rechten Seiten der letzten Gleichungen hinweisen. $A = 1$ mag der elementaren Umwandlung entsprechen.

Für zusammengesetzte Umlagerungen werden mehrere Systeme von Formeln der vorstehenden Art gleichzeitig gelten.

§ 88. Einfache Umlagerungen in idealen Gasen. Das Gesetz der Massenwirkung.

Den einfachsten Fall bieten bei dem neuen, wie bei dem alten Problem die idealen Gase dar. Wenn nach S. 213 verschiedene chemisch indifferente Gase, die sich in einem ihnen gleichzeitig dargebotenen Raume ausbreiten, dieselben spezifischen Potentiale besitzen, als wenn jedes einzelne für sich allein vorhanden wäre, so wird man auch bezüglich der verschiedenen koexistierenden Molekülarten eines und desselben Gases Analoges mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen. Demgemäß übertragen wir hypothetisch den S. 63 gegebenen Ausdruck (79) für das spezifische Potential eines idealen Gases auf jede Teilkomponente (h) und schreiben demgemäß

$$\zeta_h = C_h^0 - \gamma_{ph}\vartheta\,[C_h' + \ln(\vartheta)] + B_h\vartheta\ln(p_h),$$

oder bei Beziehung auf ein Mol

$$z_h = C_h - \Gamma_{ph}\vartheta\,[C_h' + \ln(\vartheta)] + R\vartheta\ln(p_h), \tag{221}$$

wobei $\Gamma_{ph} = \mu_h\gamma_{ph}$ die Wärmekapazität von einem Mol darstellt.

Für den Partialdruck p_h der Teilkomponente (h) gilt nach S. 106

$$p_h = k_h p\,, \quad \text{wobei} \quad k_h = \frac{m_h B_h}{\Sigma m_j B_j} = \frac{n_h}{\Sigma n_j} \tag{222}$$

die molekulare Konzentration der Komponente (h) darstellt.

Bei Einführung des letzten Ausdruckes nimmt (221) die Form an

$$z_h = z_{h0} + R\vartheta\ln(k_h)\,; \tag{223}$$

darin erhält z_{h0} nur p und ϑ, und bleibt rechts allein übrig, wenn $k_h = 1$ ist, also die ganze Masse aus der Teilkomponente (h) besteht. Das Gesamtpotential Z wird zu

$$Z = \Sigma n_h z_h = \Sigma n_h\,[z_{h0} + R\vartheta\ln(k_h)]\,. \tag{224}$$

Wir wollen nunmehr voraussetzen, daß in dem Gase nur eine einfache Umlagerung stattfindet, und schreiben nach (220), indem wir wieder Molekülarten (n), die bei der positiven Umwandlung verschwinden, und solche (m), die dabei neu auftreten, unterscheiden:

$$\Sigma z_h \delta n_h = A(\Sigma z_m \alpha_m - \Sigma z_n \alpha_n) = 0, \tag{225}$$

d. h.

$$\Sigma z_m \alpha_m = \Sigma z_n \alpha_n; \tag{226}$$

dabei beziehen sich die Summen Σ jedesmal auf den Index m resp. n.

In dieser Formel steht rechts das Gesamtpotential

$$\mathfrak{Z}_n = \Sigma z_n \alpha_n$$

der bei der elementaren positiven Umwandlung verschwindenden, links dasjenige

$$\mathfrak{Z}_m = \Sigma z_m \alpha_m$$

der hierbei neugebildeten Moleküle; die Bedingung des Gleichgewichtes geht auf die Gleichheit dieser Funktionen — was ersichtlich der Forderung eines Minimum oder Maximum für das Potential Z des ganzen Systems entspricht.

Wendet man die allgemeinen Formeln (14) von S. 6 für die eine reversible isothermische Umwandlung begleitende Volumenänderung und Wärmeaufnahme an, so erhält man durch

$$\frac{\partial(\mathfrak{Z}_m - \mathfrak{Z}_n)}{\partial p} = u', \quad \frac{\partial(\mathfrak{Z}_m - \mathfrak{Z}_n)}{\partial \vartheta} = -\frac{\lambda'}{\vartheta} \tag{227}$$

die analogen Größen für die elementare positive Umwandlung, da, wie oben gesagt, $\mathfrak{Z}_m$ und $\mathfrak{Z}_n$ die Potentiale der bei dieser Umwandlung ineinander übergeführten Moleküle bezeichnen.

Führt man die Ausdrücke (223) für die z_h in die Bedingung (226) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{R\vartheta}(\Sigma z_{n0}{}^{\alpha n} - \Sigma z_{m0}{}^{\alpha m}) = \Sigma \alpha_m \ln(k_m) - \Sigma \alpha_n \ln(k_n)$$

oder, falls $\Sigma \alpha_h z_{h0} = \mathfrak{Z}_{h0}$ gesetzt wird,

$$\frac{1}{R\vartheta}(\mathfrak{Z}_{n0} - \mathfrak{Z}_{m0}) = \ln[\Pi(k_m^{\alpha_m})/\Pi(k_n^{\alpha_n})], \tag{228}$$

wobei die Π die Symbole für die Produkte aus den für alle m resp. alle n gebildeten Argumente sind.

In dieser Formel steht links eine Funktion von p und ϑ allein, die wir in $\ln(K)$ abkürzen wollen, wo K den Namen

des Gleichgewichts- oder Umwandlungskoeffizienten führt; rechts steht eine Funktion nur der Konzentrationen k_h und der die Umlagerung definierenden Parameter α_h. Schreibt man demgemäß die Formel (228)

$$(229)\left\{\begin{aligned} &K = \Pi(k_m^{\alpha_m})/\Pi(k_n^{\alpha_n}),\\ &\text{wobei}\quad \ln(K) = \frac{1}{R\vartheta}(\mathfrak{Z}_{n0} - \mathfrak{Z}_{m0}),\end{aligned}\right.$$

so stellt sie eine Beziehung dar, die auf Grund gewisser plausibler allgemeiner Hypothesen ohne thermodynamische Hilfsmittel von Guldberg und Waage[1]) abgeleitet ist und als das Gesetz der Massenwirkung bezeichnet wird. Nach dieser Formel ist Gleichgewicht vorhanden, wenn das Produkt aus allen Konzentrationen der neugebildeten Molekülarten, eine jede auf die Potenz der ihren Anteil an einer elementaren Umlagerung charakterisierenden Zahl erhoben, dividiert durch das Produkt aus den analogen Faktoren für die zerfallenden Molekülarten einen gewissen, allein durch Druck und Temperatur bestimmten Zahlwert besitzt. Die Molekülarten haben hiernach also um so größeren Einfluß in dem Gesetz des Gleichgewichtes, je größer einerseits ihre molekulare Konzentration k_h und je größer andererseits ihre Wirkungszahl α_h ist.

Da nach (226) im Falle des Gleichgewichtes $\mathfrak{Z}_m = \mathfrak{Z}_n$, also auch

$$\frac{\partial(\mathfrak{Z}_m - \mathfrak{Z}_n)}{\partial\vartheta} = \vartheta\frac{\partial(\mathfrak{Z}_m - \mathfrak{Z}_n)/\vartheta}{\partial\vartheta}$$

ist, und die Größen k_h die Variabeln p und ϑ nicht enthalten, so fallen die k_h enthaltenden Glieder in den Ausdrücken (223) für die z_h aus den Formeln (227) heraus, und es ergibt sich bei Rücksicht auf (229[2])

$$\frac{\partial(\mathfrak{Z}_{m0} - \mathfrak{Z}_{n0})}{\partial p} = -R\vartheta\frac{\partial\ln(K)}{\partial p} = u',$$

$$\frac{\partial(\mathfrak{Z}_{m0} - \mathfrak{Z}_{n0})}{\partial\vartheta} = -R\vartheta\frac{\partial\ln(K)}{\partial\vartheta} = -\frac{\lambda'}{\vartheta},$$

---

[1]) Guldberg und Waage, Videnskabs-Selsk. Forh. Christiania 1864 u. 1879; Universitätsprogr. Christiania 1867, 1. Sem. Übersetzt Ostwalds Klassiker Nr. 104.

also

$$\frac{\partial \ln(K)}{\partial p} = -\frac{u'}{R\vartheta}, \quad \frac{\partial \ln(K)}{\partial \vartheta} = \frac{\lambda'}{R\vartheta^2}, \tag{230}$$

was zwei wichtige Eigenschaften der Funktion K ausspricht.[1])

§ 89. Einfache Umlagerungen in idealen Gasen. Das Gesetz der molekularen Konzentrationen.

Um den in Formel (229) enthaltenen Zusammenhang zwischen den molekularen Konzentrationen k_h einerseits, p und ϑ andererseits vollständig zu entwickeln, sind die Werte (221) der Funktionen z_h heranzuziehen, die bisher noch gar nicht zur Benutzung gelangt sind. Dabei setzen wir abkürzend

$$\begin{aligned} &\frac{1}{R}(\Sigma \alpha_m C'_m \Gamma_{pm} - \Sigma \alpha_n C'_n \Gamma_{pn}) = \ln(a), \\ &\frac{1}{R}(\Sigma \alpha_m C_m - \Sigma \alpha_n C_n) = b, \\ &\frac{1}{R}(\Sigma \alpha_m \Gamma_{pm} - \Sigma \alpha_n \Gamma_{pn}) = c, \end{aligned} \tag{231}$$

wobei natürlich die Konstanten a, b mit den in van der Waals Gesetz (161) auftretenden nichts zu tun haben.

Der Ausdruck für c gestattet eine Umformung, da aus $B_h = \gamma_{ph} - \gamma_{vh}$ wegen $\mu_h B_h = R$; $\mu_h \gamma_h = \Gamma_h$ folgt $R = \Gamma_{ph} - \Gamma_{vh}$; man erhält so zunächst

$$c = \Sigma \alpha_m - \Sigma \alpha_n + \frac{1}{R}(\Sigma \alpha_m \Gamma_{vm} - \Sigma \alpha_n \Gamma_{vn}). \tag{232}$$

Hier steht in der Klammer die Differenz der Wärmekapazitäten derselben Molekülgruppe vor und nach der Umwandlung. Die Beobachtung macht es wahrscheinlich, daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen den einzelnen Atomen individuell ist und erhalten bleibt, wenn ihre Verknüpfung variiert. Gilt dies, so ist die Klammer gleich Null, also

$$c = \Sigma \alpha_m - \Sigma \alpha_n, \tag{233}$$

d. h. gleich der Vermehrung der Molekülzahl bei der

---

[1]) Vant' Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 127.

elementaren Umwandlung; nach dem S. 261 Gesagten ist somit bei einer Umwandlung im positiven Sinne $c \geqq 0$.

Unter Rücksicht hierauf liefert (228)

$$(234)\quad \frac{1}{R\vartheta}(\mathfrak{Z}_{n0}-\mathfrak{Z}_{m0}) = \ln(K) = \ln(a) - \frac{b}{\vartheta} + c\ln(\vartheta/p)$$
$$= \ln[\Pi(k_m^{\alpha_m})/\Pi(k_n^{\alpha_n})],$$

d. h.

$$(235)\quad \Pi(k_m^{\alpha_m})/\Pi(k_n^{\alpha_n}) = a\,e^{-b/\vartheta}(\vartheta/p)^c.$$

Bringt man p^c auf die linke Seite dieser Gleichung und benutzt, daß $c = \Sigma\alpha_m - \Sigma\alpha_n$ ist, so treten die Partialdrucke der Teilkomponenten

$$p_m = k_m p, \quad p_n = k_n p$$

an Stelle der Konzentrationen k_m und k_n.

Der Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung des Gases aus Molekülarten bestimmt sich hiernach ausschließlich durch den Faktor p^c, der gleich Eins wird, wenn $c = 0$, d. h. die Anzahl der zerfallenden Moleküle gleich derjenigen der neugebildeten ist. Der Einfluß der Temperatur wird durch die beiden Parameter b und c gemessen.

Die Anwendung der Formeln (230) auf den in (234) enthaltenen Wert von $\ln(K)$ liefert

$$(236)\quad u' = \frac{R\vartheta c}{p}, \quad \lambda' = R(b + c\vartheta).$$

Hierin ist $R\vartheta/p = w$ das allen Gasarten gemeinsame Volumen, welches ein Mol von ihnen bei den gegebenen p und ϑ in Anspruch nimmt; c ist die Vermehrung der Molekülzahl bei der positiven elementaren Umwandlung und verschwindet, wenn sich die Molekülzahl bei der Umwandlung nicht ändert. Das Resultat bezüglich der Funktion u' entspricht also der unmittelbaren Anschauung.

Der Ausdruck für λ' läßt sich schreiben

$$(237)\quad \lambda' = bR + pwc;$$

er zerfällt hiernach in zwei Teile, deren zweiter die Kompensation für die bei der Volumenvergrößerung zu leistende

äußere Arbeit darstellt, deren erster somit die Kompensation für die Arbeit der Umlagerung oder für die Vergrößerung der Energie enthalten muß. Durch die Formel (237) gewinnt also die Konstante b eine anschauliche Bedeutung; gleichzeitig wird auch ein — wenigstens mitunter wichtiges — Mittel zu ihrer experimentellen Bestimmung an die Hand gegeben, das dann benutzbar wird, wenn die Teilkomponenten bei irgend einem zugänglichen Wertpaar p und ϑ für sich in einem — wenngleich metastabilen — Gleichgewicht beständig sind. In diesem Falle wird die bei der Vereinigung aufgenommene Wärmemenge meßbar sein, und da das Glied $Rc\vartheta = pwc$ aus bekannten Faktoren besteht, so läßt sich b isolieren. —

Bei bekannten Konstanten a, b, c stellt Formel (235) eine erste Beziehung zwischen den Molekülzahlen n_h dar. Zu ihr kommen weitere, die sich aus den vorgeschriebenen Massen der chemischen Elemente und aus den Konstitutionsformeln der Molekülarten ergeben.

Sind die Massenverhältnisse derart, daß das ganze System sowohl in den Zustand der m-, als in den der n-Moleküle gebracht werden kann, geht also die Umsetzung glatt auf, so müssen nach (220) die Molekülzahlen den Gleichungen genügen

$$n_m = N'\alpha_m, \quad n_n = N''\alpha_n, \tag{238}$$

wobei N' eine allen m-, N'' eine allen n-Molekülen gemeinsame Zahl darstellt, die durch die Bedingung beschränkt sind, daß

$$\Sigma n_m\mu_m + \Sigma n_n\mu_n = N'\Sigma\alpha_m\mu_m + N''\Sigma\alpha_n\mu_n = M \tag{239}$$

die Gesamtmasse des Systems ist.

Diese Formeln mit (235) verbunden stellen eine Anzahl von Bedingungen dar, die gleich ist der Anzahl der Unbekannten, nämlich gleich der Anzahl (k) der Molekülarten μ_h plus der Anzahl (2) der Konstanten N. Es ist also bei bekanntem K in jedem Falle möglich, die Konstitution des Systems, d. h. die Anzahl Molen, die auf jede Molekülart entfällt, zu bestimmen.

Wenn die Massenverhältnisse der Elemente nicht (wie oben angenommen) das glatte Aufgehen bei den Umsetzungen im positiven, wie im negativen Sinne gestatten, sondern

irgend welche Elemente im Überschuß vorhanden sind, so nehmen die Formeln (238) und (239) etwas andere Gestalten an; die Anzahl der Bedingungen und die Bestimmtheit des Problems wird dadurch aber nicht berührt.

§ 90. Einfache Umlagerungen in idealen Gasen. Das Gesetz der Dichten.

Die Gleichung (235) gestattet durch Kombination mit den Bedingungen (238) und (239) bei bekannten a, b, c für jedes Wertpaar p und ϑ die Konstitution, oder anders ausgedrückt, den Dissoziationsgrad des Systems zu berechnen, aber sie gibt nicht ein allgemeines Mittel, um umgekehrt die a, b, c durch Beobachtungen zu bestimmen oder die Theorie zu prüfen; in der Tat sind die k_h zumeist kein Gegenstand der direkten Beobachtung, denn die Fälle, wo das Gleichgewicht so wenig empfindlich ist, daß man durch chemische Mittel die Molekülarten sondern und quantitativ bestimmen kann, sind immerhin als Ausnahmen zu betrachten. Man kann aber die Grundgleichung (235) so umgestalten, daß sie zu den genannten Zwecken brauchbar wird; man hat hierzu nur $(p/\vartheta)^c$ unter Rücksicht auf $c = \Sigma\alpha_m - \Sigma\alpha_n$ auf die linke Seite zu bringen und zu benutzen, daß der Partialdruck $p_h = pk'_h$ mit der Dichte ϱ_h in der Beziehung steht

$$p_h = B_h \vartheta \varrho_h. \tag{240}$$

Dann folgt bei Einführung einer neuen Konstanten

$$\beta = \Pi(B_n^{\alpha_n})/\Pi(B_m^{\alpha_m}) = [\Pi(\mu_m^{\alpha_m})/\Pi(\mu_n^{\alpha_n})]\, R^{-c},$$

die als bekannt gelten kann,

$$\Pi(\varrho_m^{\alpha_m})/\Pi(\varrho_n^{\alpha_n}) = a\beta e^{-b/\vartheta}, \tag{241}$$

eine Formel, die eine bestimmte Funktion der Partialdichten ϱ_h als nur von der Temperatur abhängig ergibt.

Für diese Dichten bestehen aber noch weitere Formeln. Einmal ist die Gesamtdichte ϱ gegeben durch

$$\varrho = \Sigma\varrho_h; \tag{242}$$

ferner gilt wegen $p = \Sigma p_h$ und wegen $B_h\mu_h = R$ für den Gesamtdruck nach (240) die Beziehung

$$(243) \qquad \sum \frac{\varrho_h}{\mu_h} = \frac{p}{R\vartheta};$$

endlich folgen aus den Gesetzen für die Umwandlung, falls kein Bestandteil im Überschuß da ist, sondern die ganze Umsetzung im positiven, wie im negativen Sinne bis zum Ende geführt werden kann, die Gleichungen

$$(244) \qquad \frac{\varrho_m}{\mu_m \alpha_m} = h', \quad \frac{\varrho_n}{\mu_n \alpha_n} = h'',$$

wobei die h Parameter von der Art der durch (238) eingeführten N bezeichnen. Diese Formeln sagen aus, daß sowohl die Molekülarten (n) wie (m) innerhalb des Gases in einem solchen Verhältnis vertreten sind, wie sie bei den elementaren Umsetzungen in Anspruch genommen werden. Ist eine Molekülart im Überschuß da, so werden die letzten Beziehungen komplizierter; ihre Anzahl bleibt aber dieselbe.

Die Anzahl der Gleichungen (241) bis (244) ist $k+3$, falls k die Anzahl der Komponenten bezeichnet. Man kann aus denselben somit die $k+2$ Größen ϱ_h und h eliminieren und erhält hierdurch eine Beziehung zwischen p, ϑ, ϱ allein: die von der Theorie gelieferte Zustandsgleichung des in seiner Konstitution mit Druck und Temperatur wechselnden Gases, die an die Stelle des Boyle-Gay Lussacschen Gesetzes tritt, welches letztere nur für konstante Konstitution Geltung hat.

Man verfährt am besten so, daß man aus den Formeln (242) bis (244) die ϱ_h durch ϱ, p, ϑ ausdrückt und die Resultate in (241) einsetzt. Die Beobachtung über den Zusammenhang zwischen p, ϑ, ϱ kann hiernach zur Bestimmung der Konstanten a und b dienen; zugleich ergibt sich dabei eine Prüfung der Theorie, insofern die gemessenen Werte sich durch die theoretische Formel darstellbar erweisen müssen. Leider ist die theoretische Zustandsgleichung in den meisten Fällen sehr unhandlich.

§ 91. Wirkung indifferenter Beimengungen.

Die Beimengung eines indifferenten, d. h. sich an den Umsetzungen nicht beteiligenden Gases läßt die vorstehenden Formeln im wesentlichen ungeändert bestehen. Die Indifferenz gewinnt nach (220) darin Ausdruck, daß die für

den betreffenden Bestandteil (i) charakteristische Konstante α_i verschwindet; es tritt demgemäß seine molekulare Konzentration k_i in der Grundformel (235) nicht auf, und sein ganzer Einfluß beschränkt sich auf die Veränderung der Ausdrücke für die Konzentrationen der anderen Bestandteile, die jetzt lauten

$$k_{hi} = \frac{n_h}{n_i + \Sigma n_j}; \tag{245}$$

hierin ist die Summe nur über die reagierenden Bestandteile zu erstrecken.

Die Vergleichung der früher geltenden Formel (235), welche lautete

$$\Pi(k_m^{\alpha_m})/\Pi(k_n^{\alpha_n}) = a\, e^{-b/\vartheta}(\vartheta/p)^c,$$

mit der jetzt geltenden

$$\Pi(k_{mi}^{\alpha_m})/\Pi(k_{ni}^{\alpha_n}) = a\, e^{-b/\vartheta}(\vartheta/p)^c, \tag{246}$$

(in der die Konstanten a, b, c nach (231) die früheren sind) zeigt, daß, wenn die Zufügung des Gases (i) bei konstantem p und ϑ geschieht, dann notwendig die n_h und somit die Konstitution des Gemisches modifiziert werden. Ausgenommen ist allein der Fall, daß $\Sigma\alpha_m = \Sigma\alpha_n$, also die Zahl der Moleküle durch die Umsetzung keine Änderung erleidet; hier heben sich die Nenner der k_{mi} und k_{ni} ebenso heraus, wie die der k_m und k_n, und es können die n_h in beiden Formeln die gleichen Werte besitzen.

Weiteres erkennt man, wenn man in (246) p^c nach der linken Seite nimmt und die Partialdrucke $p_{hi} = p k_{hi}$ einführt; dann ergibt sich aus (246)

$$\Pi(p_{mi}^{\alpha_m})/\Pi(p_{ni}^{\alpha_n}) = a\, e^{-b/\vartheta}\vartheta^c, \tag{247}$$

während ohne das indifferente Gas gilt

$$\Pi(p_m^{\alpha_m})/\Pi(p_n^{\alpha_n}) = a\, e^{-b/\vartheta}\vartheta^c. \tag{248}$$

Dies zeigt: wenn der Partialdruck jeder Molekülart in beiden Fällen der gleiche ist, so entspricht den beiden Fällen auch die gleiche Gleichgewichtstemperatur. Die Partialdrucke werden aber die gleichen sein können, wenn das Gas (i) bei konstantem Volumen zugesetzt und demgemäß der Gesamtdruck gesteigert ist. In diesem Falle

ist also auch die Konstitution des veränderlichen Gemisches in beiden Fällen die gleiche.

Die Formel (241) wird durch die indifferente Beimengung überhaupt nicht geändert, denn in ihr treten die Dichten allein der aktiven Molekülarten auf; gleiches gilt von den Formeln (244). In (242) und (243) ist nur $\Sigma \varrho_h$ mit $\varrho_i + \Sigma \varrho_h$, $\Sigma \varrho_h/\mu_h$ mit $\varrho_i/\mu_i + \Sigma \varrho_h/\mu_h$ zu vertauschen. Da ϱ_i vorgeschrieben zu denken ist, so bleibt die Behandlung des Formelsystems die alte.

Es ist übrigens klar, daß ein Überschuß eines aktiven Bestandteiles, der faktisch nicht zur Aktion gelangt, sich einem inaktiven Anteil analog behandeln läßt.

Ist der indifferente Bestandteil (i) in ganz überwiegender Menge vorhanden, derart, daß in den Ausdrücken (245) für die Konzentrationen Σn_j neben n_i vernachlässigt werden kann, so nimmt (246) wegen $\Sigma \alpha_m - \Sigma \alpha_n = c$ die Form an

$$\Pi(n_m^{\alpha_m})/\Pi(n_n^{\alpha_n}) = a\, e^{-b\vartheta} (\vartheta n_i/p)^c . \tag{249}$$

Da c nach S. 266 als positiv gilt, so wird mit wachsendem n_i bei gleichbleibendem p und ϑ die linke Seite und damit der Dissoziations- oder Umlagerungsgrad wachsen.

§ 92. Zerfall eines Moleküls in α untereinander gleiche.

Dieser Fall ist der denkbar einfachste. Hier sind nur zwei Molekülarten (1) und (2) zu unterscheiden, eine der Gattung (n), eine der Gattung (m), und wir setzen

$$\alpha_n = \alpha_1 = 1\,, \quad \alpha_m = \alpha_2 = \alpha\,, \quad k_n = \frac{n_1}{n_1 + n_2}\,, \quad k_m = \frac{n_2}{n_1 + n_2} . \tag{250}$$

Gleichung (235) liefert infolgedessen

$$\frac{n_2^\alpha}{n_1 (n_1 + n_2)^{\alpha - 1}} = a\, e^{-b/\vartheta} (\vartheta/p)^{(\alpha - 1)} ; \tag{251}$$

dabei ist nach (239) durch die Gesamtmasse M der Substanz, d. h. durch

$$M = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 = (\alpha n_1 + n_2)\, \mu_2 \tag{252}$$

die Zahl $\alpha n_1 + n_2$ vorgeschrieben, der Dissoziationsgrad also vollständig bestimmt.

Eine geringe Dissoziation, also ein kleines n_2, bedingt kleines a, großes b; wachsende Temperatur, abnehmender Druck begünstigen den Zerfall.

Die Dissoziation von 1 Mol μ_1 erfordert die Wärmezufuhr

$$\lambda' = R(b + (\alpha - 1)\vartheta); \tag{253}$$

bei nicht gar zu hoher Temperatur ist das zweite Glied zumeist klein neben dem ersten.

Besondere Wichtigkeit hat der Fall $\alpha = 2$, der z. B. bei der Zerfällung zweiatomiger Moleküle in zwei einatomige eintritt; hier gilt dann

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{n_2^2}{n_1(n_1 + n_2)} = a\,e^{-b/\vartheta}\,\vartheta/p\,,\\ &M = (2n_1 + n_2)\,\mu_2\,, \quad \lambda' = R(b + \vartheta). \end{aligned}\right. \tag{254}$$

Das Formelsystem (241) bis (243) wird bei beliebigem α zu

$$\begin{gathered} \varrho_2^\alpha/\varrho_1 = a\beta\,e^{-b/\vartheta}, \quad \beta = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{\mu_2}{R}\right)^{\alpha-1}, \quad \varrho = \varrho_1 + \varrho_2\,,\\ \frac{\varrho_1}{\mu_1} + \frac{\varrho_2}{\mu_2} = \frac{p}{R\vartheta}, \end{gathered} \tag{255}$$

die Formeln (244) verlieren ihre Bedeutung. Für ϱ_1 und ϱ_2 erhält man

$$\varrho_1\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) = \varrho - \frac{p\mu_2}{R\vartheta}, \quad -\varrho_2(\alpha - 1) = \varrho - \frac{p\mu_1}{R\vartheta},$$

und bei Benutzung dieser Werte lautet die Zustandsgleichung

$$\left(\frac{p\mu_1}{R\vartheta} - \varrho\right)^\alpha \Big/ \left(\varrho - \frac{p\mu_2}{R\vartheta}\right) = a\beta\,\alpha\,(\alpha - 1)^{\alpha-1}\,e^{-b/\vartheta}. \tag{256}$$

Für $\alpha = 2$ nimmt sie die einfachere Form an

$$\left(\frac{p\mu_1}{R\vartheta} - \varrho\right)^2 \Big/ \left(\varrho - \frac{p\mu_2}{R\vartheta}\right) = 2a\beta\,e^{-b/\vartheta}. \tag{257}$$

Man erkennt, wie mit wachsender Temperatur sich der Zustand immer weiter nach dem Überwiegen der Teilkomponente (2) hin entwickelt.

Ein wichtiges Beispiel bietet der Joddampf, der sich schon bei mäßigen Temperaturen merklich nach dem Schema

$$J_2 = 2J_1$$

dissoziiert und demgemäß bezüglich seiner Dichte deutlich von dem Boyle-Gay Lussacschen Gesetz abweicht.[1])

Ein weiteres Beispiel gibt Stickstoffdioxyd, das dem Schema

$$N_2O_4 = 2NO_2$$

folgt.[2]) Die Gase O_2, H_2, N_2 befolgen auch bei sehr hohen Temperaturen merklich streng das Mariotte-Gay Lussacsche Gesetz; sie können unter den zugänglichen Verhältnissen also auch nur unmerklich dissoziiert sein und werden demgemäß sehr kleine Parameter a, große b besitzen.

§ 93. Umwandlung von α gleichen Molekülen in α untereinander verschiedene.

Hier seien unter (n) die Gattung (1), unter (m) die Gattungen (2), (3)...$(\alpha+1)$ verstanden. Es gilt also

$$(258)\quad \begin{cases} \alpha_1 = \alpha, \quad \alpha_2 = 1, \quad \alpha_3 = 1, \quad \ldots \quad \alpha_{\alpha+1} = 1, \\ k_1 = \dfrac{n_1}{\Sigma n_h}, \quad k_2 = \dfrac{n_2}{\Sigma n_h}, \quad \ldots \end{cases}$$

und aus (235) wird

$$(259)\qquad \frac{n_2 \cdot n_3 \cdot \ldots \cdot n_{\alpha+1}}{n_1^\alpha} = a\, e^{-b/\vartheta}.$$

Zugleich gilt nach (238) und (239)

$$n_1 = N'\alpha, \quad n_2 = n_3 = \ldots = n_{\alpha+1} = N'',$$
$$M = N'\alpha\mu_1 + N''(\mu_2 + \mu_3 + \cdots + \mu_{\alpha+1});$$

also resultieren die Gleichungen

$$(260)\quad \begin{cases} n_2 = n_3 = \ldots = n_{\alpha+1}, \quad \left(\dfrac{n_2}{n_1}\right)^\alpha = a\, e^{-b/\vartheta}, \\ M = n_1\mu_1 + n_2(\mu_2 + \mu_3 + \cdots + \mu_{\alpha+1}), \end{cases}$$

wobei noch gilt

$$\alpha\mu_1 = \mu_2 + \mu_3 + \cdots + \mu_{\alpha+1}.$$

---

[1]) V. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 13, S. 394, 1880, Bd. 22, S. 725, 1889.

[2]) Untersucht von E. und L. Natanson Wied. Ann. Bd. 24, S. 454, 1885; Bd. 27, S. 606, 1886.

Wiederum ist durch diese Formeln das System der n_h völlig bestimmt. Ein Einfluß des Druckes auf die molekulare Konzentration findet nicht statt.

Die Umwandlung von $\alpha\mu_1$ erfordert den Wärmeaufwand

$$\lambda' = Rb, \tag{261}$$

der von Druck und Temperatur unabhängig ist.

Aus den Gleichungen (241) bis (244) wird hier

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\varrho_2\varrho_3\cdots\varrho_{\alpha+1}}{\varrho_1^\alpha} = a\beta e^{-b/\vartheta}, \quad \beta = \dfrac{\mu_2\mu_3\cdots\mu_{\alpha+1}}{\mu_1^\alpha}, \\ \varrho = \varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \cdots, \\ \dfrac{\varrho_1}{\mu_1} + \dfrac{\varrho_2}{\mu_2} + \dfrac{\varrho_3}{\mu_3} + \cdots = \dfrac{p}{R\vartheta}, \quad \dfrac{\varrho_2}{\mu_2} = \dfrac{\varrho_3}{\mu_3} = \cdots \end{array}\right. \tag{262}$$

Hieraus folgt als Zustandsgleichung die auch für die undissoziierte Substanz (1) geltende Formel

$$p\mu_1 = R\varrho\vartheta;$$

die Umlagerung hat in diesem Falle also auf den Zusammenhang zwischen p, ϑ und ϱ gar keinen Einfluß, wie das wegen der konstant gebliebenen Molekülzahl zu erwarten war. Die Beobachtungen über einen solchen Zusammenhang können demnach auch über den Dissoziationsgrad und über die Gültigkeit der Theorie gar keinen Aufschluß geben. Hier ist, abgesehen von der S. 267 besprochenen Bestimmung der Konstante b aus der Umwandlungswärme, der S. 268 erwähnte Weg chemischer Reaktion der einzig mögliche; er ist aber nur in Ausnahmefällen gangbar.

Der wichtigste Fall der vorstehenden Art ist der, wo $\alpha = 2$. Ein charakteristisches Beispiel liefert die Dissoziation von Jodwasserstoff HJ nach dem Schema $2HJ = H_2 + J_2$, die derartig träge verläuft, daß man die Teilkomponenten durch Einbringen geeigneter Stoffe gesondert chemisch binden und in großer Genauigkeit quantitativ bestimmen kann.[1]) Hier werden also die einer bestimmten Temperatur entsprechenden Massen $m_h = n_h\mu_h$ direkt beobachtet. Die Über-

[1]) Untersucht von Lemoine Ann. de chim. et phys. (5) T. 12, S. 145, 1877; Bodenstein, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 22, S. 1, 1897.

einstimmung der Resultate mit der Theorie ist eine sehr gute, obgleich die letztere die immer spurenweise vorhandenen Zerfällungen von H_2 und J_2 in $2H_1$ und $2J_1$ nicht berücksichtigt. Auf derartige Komplikationen werden wir unten näher eingehen.

§ 94. Einige andere spezielle Fälle.

Wir fügen zum Abschluß dieser Darstellung noch einige speziellste Fälle von praktischer Bedeutung an.

a) Der Zerfall eines Moleküls (1) in zwei untereinander verschiedene (2) und (3) entspricht einem $\alpha_n = 1$ und zwei α_m vom gleichen Betrage; die drei molekularen Konzentrationen sind hier

$$(263)\quad k_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3},\quad k_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3},\quad k_3 = \frac{n_3}{n_1+n_2+n_3}.$$

Demgemäß wird aus (235)

$$(264)\qquad \frac{n_2 n_3}{n_1(n_1+n_2+n_3)} = a e^{-b/\vartheta}\frac{\vartheta}{p};$$

dabei ist nach (238) $n_2 = n_3$ und nach (239) $M = \Sigma n_h \mu_h$; zugleich gilt $\mu_1 = \mu_2 + \mu_3$. Mit Hilfe dieser Gleichungen läßt sich jedes n_h gesondert bestimmen, wenn die Konstanten a und b bekannt sind.

Für die Übergangswärme λ' liefert (236^2) wegen $c = 1$

$$(265)\qquad \lambda' = R(b+\vartheta),$$

woraus b sich bestimmt.

Aus (241) bis (244) folgt

$$(266)\quad \begin{cases} \dfrac{\varrho_2\varrho_3}{\varrho_1} = a\beta e^{-b/\vartheta}, \quad \beta = \dfrac{\mu_2\mu_3}{\mu_1 R}, \quad \varrho = \varrho_1+\varrho_2+\varrho_3, \\[2ex] \dfrac{\varrho_1}{\mu_1} + \dfrac{\varrho_2}{\mu_2} + \dfrac{\varrho_3}{\mu_3} = \dfrac{p}{R\vartheta}, \quad \dfrac{\varrho_2}{\mu_2} = \dfrac{\varrho_3}{\mu_3}; \end{cases}$$

unter Rücksicht auf $\mu_1 = \mu_2 + \mu_3$ ergibt sich

$$\frac{\varrho_1}{\mu_1} = \frac{2\varrho}{\mu_1} - \frac{p}{R\vartheta},\quad \frac{\varrho_2}{\mu_2} = \frac{\varrho_3}{\mu_3} = \frac{p}{R\vartheta} - \frac{\varrho}{\mu_1},$$

und die Zustandsgleichung erhält die Form

$$(267)\qquad \left(\frac{p}{R\vartheta}-\frac{\varrho}{\mu_1}\right)^2\Big/\left(\frac{2\varrho}{\mu_1}-\frac{p}{R\vartheta}\right)=\frac{a}{R}e^{-b/\vartheta}.$$

Ein Beispiel liefert die Dissoziation des Chlorwasserstoffsäuremethyläthers nach der Formel[1])

$$(CH_3)_2OHCl=(CH_3)_2O+HCl.$$

b) Der Zerfall zweier gleicher Moleküle unter Bildung von drei neuen Molekülen, von denen zwei wieder untereinander gleich sind, ergibt, wenn (1) und (2) die doppelt auftretenden Teilkomponenten sind neben den auch hier gültigen Formeln (263) und (265),

$$(268)\qquad \begin{cases}\dfrac{n_2^2 n_3}{n_1^2(n_1+n_2+n_3)}=ae^{-b/\vartheta}\vartheta/p,\\ n_2=2n_3,\quad M=\Sigma n_h\mu_h,\quad 2\mu_1=2\mu_2+\mu_3.\end{cases}$$

Aus (241) bis (244) wird

$$(269)\qquad \begin{cases}\dfrac{\varrho_2^2\varrho_3}{\varrho_1^2}=a\beta e^{-b/\vartheta},\quad \beta=\dfrac{\mu_2^2\mu_3}{\mu_1^2 R},\quad \varrho=\varrho_1+\varrho_2+\varrho_3,\\ \dfrac{\varrho_1}{\mu_1}+\dfrac{\varrho_2}{\mu_2}+\dfrac{\varrho_3}{\mu_3}=\dfrac{p}{R\vartheta},\quad \dfrac{\varrho_2}{2\mu_2}=\dfrac{\varrho_3}{\mu_3}.\end{cases}$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{\varrho_1}{2\mu_1}=\frac{3\varrho}{2\mu_1}-\frac{p}{R\vartheta},\quad \frac{\varrho_2}{2\mu_2}=\frac{\varrho_3}{\mu_3}=\frac{p}{R\vartheta}-\frac{\varrho}{\mu_1},$$

und die Zustandsgleichung wird

$$(270)\qquad \left(\frac{p}{R\vartheta}-\frac{\varrho}{\mu_1}\right)^3\Big/\left(\frac{3\varrho}{2\mu_1}-\frac{p}{R\vartheta}\right)^2=\frac{a}{R}e^{-b/\vartheta}.$$

Beispiele liefert der Zerfall von Kohlensäure nach dem Schema[2])

$$2CO_2=O_2+2CO,$$

sowie von Stickstoffdioxyd nach dem Schema[3])

$$2NO_2=O_2+2NO.$$

---

[1]) Untersucht von Friedel, Bull. soc. chim. T. 24, S. 241, 1875.

[2]) Untersucht von Richardson, Journ. chem. soc. T. 51, S. 397, 1887.

[3]) Untersucht von La Chatelier, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 2, S. 782, 1888.

§ 95. Stufenweise Dissoziationen.

Wie schon oben bemerkt, verläuft in vielen Fällen die Zerfällung stufenweise, derart, daß die Produkte eines der vorstehend betrachteten Prozesse sich noch weiter umlagern oder dissoziieren. Die Prinzipien für die theoretische Behandlung derartiger Vorgänge sind in § 87 vollständig enthalten; es ist eben, statt nur ein Mal, jetzt mehrere Male das dort beschriebene Verfahren anzuwenden.

Sind die Produkte der ersten, durch die Formeln (220), resp. durch

$$\delta n_m = + A \alpha_m, \quad \delta n_n = - A \alpha_n$$

gegebenen Umlagerung noch weiterer Reaktionen fähig, so ist für eine jede von ihnen ein analoges Schema anzusetzen, z. B. also das Formelsystem zu schreiben

$$\begin{aligned} &\delta n'_m = + A' \alpha'_m, \quad \delta n'_n = - A' \alpha'_n; \\ (271) \qquad &\delta n''_m = + A'' \alpha''_m, \quad \delta n''_n = - A'' \alpha'_n; \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Hierbei sind dann die n'_n und n''_n mit irgend welchen n_m der ersten Formel identisch.

Zur Klarstellung der Art der Anwendung genügt ein möglichst einfaches Beispiel.

Wir wollen eine Substanz betrachten, bei der erst ein Molekül in zwei gleichartige, und danach jedes der neu auftretenden in drei Moleküle zerfällt, von denen zwei gleichartig sind. Dies findet u. a. bei der sehr gut untersuchten Dissoziation von Stickstoffdioxyd statt, die nach dem Schema

$$N_2O_4 = 2NO_2, \quad 2NO_2 = 2NO + O_2$$

verläuft.

Bezeichnen wir die im ersten Prozeß auftretenden Molekülarten als (1) und (2), die im zweiten vorkommenden als (2), (3) (4) und verstehen unter (2) und (3) die doppelt auftretenden, so gilt nach (254) für den ersten Prozeß die Formel

$$(272) \qquad \frac{n_2^2}{n_1 (n_1 + n_2)} = a e^{-b/\vartheta} \vartheta / p,$$

für den zweiten nach (268) bei Einführung zweier neuer Konstanten a' und b'

$$(273)\qquad \frac{n_3^2 n_4}{n_2^2(n_2+n_3+n_4)} = a' e^{-b'/\vartheta}\,\vartheta/p\,.$$

Die Gesamtmasse ist dabei wieder gegeben durch

$$(274)\quad \begin{cases} M = \Sigma n_h \mu_h\,, \\ \text{wobei gilt} \\ n_2 = 2(n_1 - n_4)\,, \quad n_3 = 2 n_4\,, \\ \mu_1 = 2\mu_2 = 2\mu_3 + \mu_4\,. \end{cases}$$

So sind wiederum vier Gleichungen zur Bestimmung sämtlicher vier n_h vorhanden.

Weiter gilt nach (241) bis (244)

$$(275)\quad \begin{cases} \dfrac{\varrho_2^2}{\varrho_1} = a\beta e^{-b/\vartheta}; \quad \dfrac{\varrho_3^2\varrho_4}{\varrho_2^2} = a'\beta' e^{-b'/\vartheta}\,, \\ \beta = \dfrac{\mu_2^2}{\mu_1 R}, \quad \beta' = \dfrac{\mu_3^2\mu_4}{\mu_2^2 R}, \\ \varrho_1+\varrho_2+\varrho_3+\varrho_4 = \varrho\,, \quad \dfrac{\varrho_1}{\mu_1}+\dfrac{\varrho_2}{\mu_2}+\dfrac{\varrho_3}{\mu_3}+\dfrac{\varrho_4}{\mu_4} = \dfrac{p}{R\vartheta}, \\ \dfrac{\varrho_3}{2\mu_3} = \dfrac{\varrho_4}{\mu_4}; \end{cases}$$

es bietet keine Schwierigkeit, hieraus alle ϱ_h zu eliminieren und die Zustandsgleichung, welche p, ϑ, ϱ verbindet, abzuleiten; dieselbe ist aber sehr kompliziert und mag deshalb hier nicht aufgeführt werden.

Ein Beispiel verwandten Charakters bietet der Schwefeldampf, von dem Riecke[1]) gezeigt hat, daß sein Verhalten sich durch eine stufenweise Dissoziation nach dem Schema

$$S_8 = S_6 + S_2\,, \quad S_6 = 3\,S_2$$

erklären läßt.

§ 96. Verschiedene Molekülarten in verdünnten Lösungen.

Daß innerhalb sehr verdünnter Lösungen die gelösten Substanzen sich bezüglich des Zusammenhanges von Druck, Temperatur und Dichte den idealen Gasen analog verhalten,

---

[1]) Riecke, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 6, S. 430, 1890. Neue Beobachtungen ebenda Bd. 39, S. 323, 1902.

und daß dabei der osmotische Druck die Stelle des Gasdruckes einnimmt, ist in § 72 erörtert worden. Es ergibt sich daraus und entspricht der Erfahrung, daß in verdünnter Lösung gleichzeitig vorhandene gelöste Körper sich ebensowenig gegenseitig beeinflussen, wie in demselben Raum vorhandene ideale Gase. Hieraus folgt aber ganz von selbst die Vorstellung, daß auch etwaige Dissoziationsprodukte der gelösten Substanzen sich verhalten werden, als wenn jede von ihnen allein anwesend wäre.

Demgemäß werden wir im Anschluß an die Resultate von § 72 für das Lösungsmittel (l) bei Anwesenheit von k Teilkomponenten (h) gelöster Substanzen mit den Mischungsverhältnissen

$$q_1 = m_1/m_l\,, \quad \ldots \quad q_k = m_k/m_l$$

das spezifische Potential ansetzen können

$$\zeta_l = \zeta_{l0} - \vartheta \Sigma B_j q_j\,, \tag{276}$$

und für jede Teilkomponente (j)

$$\zeta_h = \zeta_{h0} + \vartheta B_h \ln(q_h B_h/B_l)\,; \tag{277}$$

dabei haben wir der Kürze halber die nach S. 221 in den Q_h unbestimmt bleibende Funktion von p und ϑ allein (die unter gewissen Umständen zu einem Produkt aus ϑ in eine Konstante wird) mit einem Glied $-\vartheta B_h \ln(B_h/B_l)$ zusammen in das Symbol ζ_{h0} hineingezogen, das demgemäß seine Bedeutung gegen früher einigermaßen geändert hat.

Die Formel für ζ_l läßt sich, als allein für sehr kleine q_j gültig, schreiben

$$\zeta_l = \zeta_{l0} + B_l \vartheta \ln\left(1 - \frac{\Sigma B_j q_j}{B_l}\right), \tag{278}$$

und bei Einführung der molekularen Konzentrationen

$$k_h = \frac{B_h m_h}{B_l m_l + \Sigma B_j m_j} = \frac{n_h}{n_l + \Sigma n_j} \tag{279}$$

gewinnen alle Potentiale innerhalb der benutzten Annäherung die Form

$$\zeta_h = \zeta_{h0} + B_h \vartheta \ln(k_h)\,; \tag{280}$$

nach Multiplikation mit μ_h liefert dies in der früheren Be-

zeichnung als Potential für ein Mol

$$(281)\qquad z_h = z_{h0} + R\vartheta \ln(k_h),$$

formal übereinstimmend mit dem Ausdruck (223) für ideale Gase; dort bezeichnete indessen z_{h0} eine im wesentlichen bekannte Funktion, während diese Größe hier zunächst unbekannt ist.

Infolge dieser Übereinstimmung behalten die Resultate von § 88, in denen von den Ausdrücken für die z_{h0} noch nicht Gebrauch gemacht worden war, Geltung für den vorliegenden Fall einer verdünnten Lösung.

Die Gleichung (228[1])

$$(282)\qquad K = \Pi(k_m^{\alpha m})/\Pi(k_n^{\alpha n}),$$

in der K eine Funktion von p und ϑ allein bezeichnet, drückt den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Konzentrationen aus, und die eine positive elementare Umlagerung begleitende Volumenzunahme u' und Wärmeaufnahme λ' sind nach (230) bestimmt durch

$$(283)\qquad \frac{\partial \ln(K)}{\partial p} = -\frac{u'}{R\vartheta}, \quad \frac{\partial \ln(K)}{\partial \vartheta} = +\frac{\lambda'}{R\vartheta^2}.$$

Dabei gewinnen die letzten Formeln eine besondere Bedeutung durch den Umstand, daß K nach seiner Definition

$$(284)\qquad \ln(K) = \frac{1}{R\vartheta}(\Sigma z_{n0}{}^{\alpha n} - \Sigma z_{m0}{}^{\alpha m})$$

durch die nicht näher angebbaren z_{h0} zunächst unbekannt ist; denn sie geben von seiner Natur eine deutliche Vorstellung und in gewissen Fällen auch ein Mittel zu seiner Bestimmung.

Für nicht zu große Wertbereiche kann man meist u' in Annäherung als von p und ϑ unabhängig betrachten; dann findet sich in der S. 204 gezeigten Weise

$$(285)\qquad \frac{\partial \lambda'}{\partial p} = u', \quad \lambda' = u'p + T,$$

worin T nur ϑ enthält und die zur elementaren Umlagerung erforderliche Wärmezufuhr nach Abzug der Kompensation der äußern Arbeit darstellt.

Bei Einführung einer Integrationskonstante C erhält man dann

$$(286) \qquad \ln(K) = C - \frac{1}{R}\left(\frac{u'p}{\vartheta} - \int\frac{T\,d\vartheta}{\vartheta^2}\right) = \Theta - \frac{u'p}{R\vartheta},$$

worin Θ gleichfalls nur von ϑ abhängt. Vernachlässigt man das Glied mit $u'p$ und nimmt λ', und somit T als von ϑ unabhängig an, so wird noch einfacher

$$(287) \qquad \ln(K) = C - \frac{\lambda'}{R\vartheta}.$$

Diese Annäherungsformel leistet zur qualitativen, mitunter sogar zur quantitativen Aufklärung der hierher gehörigen Vorgänge bemerkenswerte Dienste.

Es mag hervorgehoben werden, daß wegen der speziellen in verdünnten Lösungsmitteln stattfindenden Zahlenverhältnisse die fundamentale Gleichung (282) eine etwas vereinfachte Schreibweise gestattet.

Die Konzentration k_l des Lösungsmittels ist von Eins nicht merklich verschieden; ihr Anteil verschwindet also in Annäherung auch dann aus der Formel, wenn das Lösungsmittel an den Umsetzungen beteiligt ist, sich etwa selbst dissoziiert. Ist es unbeteiligt, so ist $\alpha_l = 0$, und es fällt k_l in Strenge aus der Formel heraus.

Die Konzentrationen k_h resp. k_m und k_n der gelösten Substanzen dürfen mit den molekularen Mischungsverhältnissen n_h/n_l resp. n_m/n_l und n_n/n_l vertauscht werden. Demgemäß nimmt (282) die Form an

$$(288) \qquad K/n_l^c = \Pi(n_m^{\alpha_m})/\Pi(n_n^{\alpha_n}),$$

wobei $c = \Sigma\alpha_m - \Sigma\alpha_n$ ist und die Produkte sich nur auf die gelösten Substanzen beziehen.

§ 97. Elektrolytische Dissoziation.

Unter den verdünnten Lösungen nehmen diejenigen die wichtigste Stelle ein, bei denen Wasser das Lösungsmittel ist. Wie schon oben bemerkt, dissoziieren sich der Regel nach die in verdünnter Lösung befindlichen Substanzen, und diese Dissoziation geschieht gelegentlich auch nach demselben Schema, wie wenn die betreffende Substanz vergast

wäre. In wässerigen Lösungen hört diese Übereinstimmung auf; die Zerlegung geschieht ganz oder teilweise nach andern Teilungsgesetzen, wie in Gasen; außerdem aber tragen die Produkte gewisser Dissoziationen der ursprünglich elektrisch neutralen Moleküle elektrische Ladungen, deren Gesamtsumme natürlich Null sein muß. Diese elektrisch geladenen Dissoziationsprodukte werden Ionen genannt.

Solange es sich nur um eine Phase handelt, kommen diese elektrischen Ladungen für die Theorie des Gleichgewichtes nicht in Betracht, weil sie in jedem Volumenelement in der Gesamtdichte Null vorhanden sind und somit Kräfte nicht äußern; sie können aber spezifische Wirkungen üben, wenn mehrere Phasen vorhanden sind und die bisherigen Gleichgewichtsbedingungen eine Verteilung der Ionen auf die Phasen verlangen, welche in denselben ein Überwiegen der einen oder der andern Ladungsart zur Folge haben würden. Hier verlieren dann die Gleichgewichtsbedingungen, die ohne Berücksichtigung solcher Kräfte abgeleitet sind, selbstverständlich ihre Bedeutung oder bedürfen der Erweiterung.[1]

Die Dissoziation in Ionen hat aber auch da, wo die alten Gleichgewichtsbedingungen ihre Gültigkeit behalten, aus dem Grunde eine Bedeutung für die Theorie, weil sie durch ein sonst nicht anwendbares Mittel beobachtbar ist und daher zu neuen Prüfungen der Theorie führt.

Auf dem teilweisen Zerfall der neutralen Moleküle in elektrisch geladene beruht nach der von Arrhenius[2] vertretenen und durch viele Erfahrungen bestätigten Hypothese die elektrolytische Leitung, insofern die Wanderung der positiven Ionen in der Richtung des positiven elektrostatischen Feldes, die der negativen in entgegengesetzter Richtung den elektrischen Strom in dem Elektrolyten darstellt. Da nun bei gleichen widerstehenden Reibungskräften eine größere Zahl von Ionen bei derselben Feldstärke einen proportional stärkeren Strom bewirkt, ist ein Schluß von der Leitfähigkeit auf den Dissoziationsgrad gestattet. Auf die Details der molekularen Theorie der elektrolytischen Stromleitung kann hier natürlich nicht eingegangen werden.

---

[1] S. z. B. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 9, S. 137, 1892.
[2] Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 1, S. 631, 1887.

Ein einfachstes Beispiel für die elektrolytische Dissoziation bietet das Wasser selbst, in dem wegen der gleichviel wie geringen, aber doch sicher vorhandenen elektrischen Leitfähigkeit spurenweise Ionen vorhanden sein müssen. Man hat Ursache anzunehmen, daß die betreffende Zerfällung nach dem Schema

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{H}O$$

stattfindet, wobei die über die chemischen Symbole gesetzten Vorzeichen den Charakter der Ionenladung andeuten.

Hier ist die zerfallende Molekülgattung (n) zugleich die des Lösungsmittels (l); die Konzentration $k_n = k_l$ ist also merklich gleich Eins. Für die beiden neugebildeten Molekülgattungen (1) und (2) sind die Umsetzungszahlen $\alpha_m = 1$ und die Konzentrationen $k_1 = k_2$; daher wird aus Formel (282)

$$k_1^2 = K, \tag{289}$$

und die Gleichung (286), in der u' als konstant vorausgesetzt ist, liefert

$$\ln(k_1^2) = C - \frac{1}{R}\left(\frac{u'p}{\vartheta} - \int\frac{T d\vartheta}{\vartheta^2}\right), \tag{290}$$

wobei T nach S. 280 die innere Dissoziationswärme darstellt.

Hierdurch ist die Abhängigkeit der Konzentration k_1 von p und ϑ bestimmt, sowie T und u' bekannt sind.

Diese letzteren Größen lassen sich nun allerdings nicht direkt beobachten. Vernachlässigt man, wie oben erörtert, das Glied $u'p$, die äußere Arbeit bei der Volumenänderung u', neben $\vartheta\int(T/\vartheta^2)d\vartheta$ (identifiziert also in (285^2) T mit λ') und nimmt in einem mäßigen Temperaturbereich T als konstant an, so erhält man für k_1 einen Ausdruck von der Form

$$k_1 = Ae^{-h/\vartheta},$$

wobei A und h Konstanten sind, die sich nach Bestimmung der Leitfähigkeit (und somit der Konzentration k_1) für zwei verschiedene Temperaturen berechnen lassen.

Die Dissoziationen bei konstantem p und ϑ finden unter Wärmeaufnahme statt, somit ist $T > 0$ und (wegen seiner Bestimmung durch T) auch $h > 0$; der Dissoziationsgrad k_1 nimmt also mit wachsender Temperatur zu.[1])

[1]) Genaueres hierzu bei Planck, Thermodynamik, 221.

Für größere Temperaturbereiche, etwa gar für eine Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt ($\vartheta = 0$) ist die obige Formel natürlich nicht anwendbar.

§ 98. Dissoziation der gelösten Stoffe.

Solange es sich nur um eine Phase handelt, ist es nach dem oben Gesagten gleichgültig, ob die stattfindenden Dissoziationen chemischen oder elektrolytischen Charakter tragen. Da außerdem Umsetzungen, die keinerlei Molekülart gemeinsam haben, sich in der Theorie völlig sondern, so kommt auch eine etwaige Dissoziation des Lösungsmittels nur in Ausnahmefällen mit der Dissoziation der gelösten Substanz in Wechselwirkung, und letztere läßt sich allein behandeln. Dieses Problem ist demjenigen der Gasdissoziation durchaus analog, nur daß in sehr verdünnten Lösungen nach dem am Ende von § 96 Gesagten die Konzentrationen k_h die einfache Form n_h/n_l besitzen. Demgemäß genügt die Betrachtung einiger einfachster Beispiele.

Zerfällt ein Molekül (1) unter Bildung zweier verschiedener (2) und (3), so resultiert aus (282), da $k_2 = k_3$ ist,

$$K = k_2^2/k_1\,; \tag{291}$$

gegeben ist die Gesamtmasse der gelösten Substanz

$$M = (n_1 + n_2)\mu_1$$

und somit die Gesamtkonzentration

$$k = k_1 + k_2\,.$$

Hieraus bestimmt sich

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k} &= 1 - \frac{K}{2k}\left(\sqrt{1 + \frac{4k}{K}} - 1\right), \\ \frac{k_2}{k} &= \frac{K}{2k}\left(\sqrt{1 + \frac{4k}{K}} - 1\right). \end{aligned} \tag{292}$$

k_2/k kann man als den Dissoziationsgrad bezeichnen, insofern dadurch das Verhältnis der Anzahlen der zerlegten und aller vor der Zerlegung vorhandenen Moleküle gegeben wird. Der Ausdruck wird Eins, wenn k gegen Null konvergiert; der Endzustand bei stets wachsender Verdünnung ist also derjenige der vollständigen Dissoziation.

Das Gesetz für k_2/k läßt sich, wie oben gesagt, durch Beobachtungen über die elektrische Leitfähigkeit prüfen; die Messungen haben überall, wo man eine einfache Dissoziation nach dem obigen Schema annehmen durfte, in erster Linie bei einer großen Zahl organischer Säuren[1]), eine gute Bestätigung der Theorie geliefert. Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen liefern das Gesetz der Abhängigkeit von K mit ϑ, aus dem nach (283^2) die Dissoziationswärme λ' berechnet werden kann.

Der Fall stufenweiser Dissoziation erledigt sich in der § 95 gezeigten Weise gleichfalls. —

Wir wollen noch den Fall betrachten, daß zwei Moleküle (1) und (2) beim Zerfall je zwei Teilkomponenten liefern, von denen die eine bei beiden identisch ist; (3), (4), (5) seien die Teilkomponenten, (4) sei die gemeinsame.

Hier kann man auf den Zerfall sowohl der Moleküle (1) in (3) und (4) wie (2) in (4) und (5) die Formel (282) anwenden und erhält bei Einführung zweier Gleichgewichtskoeffizienten K_1 und K_2

$$\frac{k_3 k_4}{k_1} = K_1, \quad \frac{k_4 k_5}{k_2} = K_2,$$

d. h.

$$\frac{n_3 n_4}{n_1 n_l} = K_1, \quad \frac{n_4 n_5}{n_2 n_l} = K_2. \tag{293}$$

Dazu kommt die Bedingung

$$n_3 + n_5 = n_4 \quad \text{oder} \quad k_3 + k_5 = k_4, \tag{294}$$

welche ausdrückt, daß die Molekülarten (3) und (5) durch denselben Zerfall entstehen, wie (4); außerdem sind (neben n_l) die Gesamtmassen beider gelösten Substanzen, somit also die Zahlen

$$n_1 + n_3 = N_1, \quad n_2 + n_5 = N_2 \tag{295}$$

gegeben. Diese fünf Beziehungen genügen zur Bestimmung aller fünf Molenzahlen n_h oder Konzentrationen k_h.

Sind die gegebenen Mengen der Körper (1) und (2) anfänglich in Teilen der Gesamtmenge des Lösungsmittels ge-

[1]) S. z. B. W. A. Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 25, S. 144, 193, 1898.

löst und stellt man das oben betrachtete System durch Mischen der beiden Teillösungen her, so wird bei dem letzteren Vorgang der Dissoziationsgrad bei beiden Körpern im allgemeinen geändert.

Für die Teillösungen gilt, wenn wir sie durch obere Indices (′) und (″) charakterisieren, nach S. 284

$$\frac{k_3'^{\,2}}{k_1'} = K_1\,, \quad \frac{k_5''}{k_2''} = K_2\,, \quad k_3' = k_4'\,, \quad k_4'' = k_5''\,. \tag{296}$$

Die Gleichgewichtskoeffizienten K_h können, als außer von der Natur der betreffenden Umsetzung nur von p und ϑ abhängig, den früheren gleichgesetzt werden. Zusammen mit den gegebenen Molenzahlen der gelösten Körper

$$n_1' + n_3' = N_1\,, \quad n_2'' + n_5'' = N_2 \tag{297}$$

und den Molenzahlen n_l' und n_l'' des Lösungsmittels in den beiden Teillösungen, für welche gilt

$$n_l' + n_l'' = n_l\,,$$

bestimmen die vorstehenden Formeln die Molenzahlen oder Konzentrationen in beiden Teillösungen vollständig.

Die Diskussion des Resultates ist im allgemeinen umständlich; wir beschränken uns auf einige spezielle Fragen. Eliminiert man aus (293) und (296) die K_h und führt die Molenzahlen ein, so resultiert

$$\frac{n_3'^2}{n_1' n_l'} = \frac{n_3 n_4}{n_1 n_l}\,, \quad \frac{n_5''^2}{n_2'' n_l''} = \frac{n_5 n_4}{n_2 n_l}\,,$$

was man wegen

$$n_3' = n_4'\,, \quad n_5'' = n_4''\,, \quad n_4/n_l = k_4\,, \quad n_4'/n_l' = k_4'\,, \quad n_4''/n_l'' = k_4''$$

auch schreiben kann

$$\left(\frac{n_3}{n_1}\right) \Big/ \left(\frac{n_3'}{n_1'}\right) = k_4'/k_4\,, \quad \left(\frac{n_5}{n_2}\right) \Big/ \left(\frac{n_5''}{n_2''}\right) = k_4''/k_4\,. \tag{298}$$

n_3'/n_1' resp. n_5''/n_2'' gibt das Verhältnis der Zahlen der zerfällten und der unzerfällten Moleküle in den Teillösungen, n_3/n_1, n_5/n_2 hat dieselbe Bedeutung für die Mischung. Sind die linken Seiten der Formeln gleich Eins, so bleibt der Dissoziationsgrad bei der Mischung beider Teillösungen erhalten. Da die Molenzahlen N_1 und N_2 vorgeschrieben sind, so wird zugleich

$$n_1 = n'_1\,, \quad n_2 = n''_2\,, \quad n_3 = n'_3\,, \quad n_5 = n''_5\,.$$

Die Bedingung hierfür ist

$$k'_4 = k''_4 = k_4\,, \tag{299}$$

wobei die letzte Formel die Folge der ersten ist; in der Tat ergibt sich aus

$$k'_4 = \frac{n'_4}{n'_l} = \frac{n'_3}{n'_l}\,, \quad k''_4 = \frac{n''_4}{n''_l} = \frac{n''_5}{n''_l}\,, \quad k_4 = \frac{n_4}{n_l} = \frac{n_3 + n_5}{n'_l + n''_l}$$

in Verbindung mit

$$n_3 = n'_3\,, \quad n_5 = n''_5\,,$$

daß die zwei Formeln $k'_4 = k_4$ und $k''_4 = k_4$ nicht voneinander unabhängig sind.

Die einzige Bedingung dafür, daß sich bei der Mischung die Dissoziationsgrade für beide gelöste Körper nicht ändern, ist hiernach die Gleichheit der Konzentrationen k'_4 und k''_4 der beiden gelösten Körpern gemeinsamen Molekülart in den beiden Teillösungen. Dieser Satz ist von Arrhenius[1]) abgeleitet und durch Beobachtungen bestätigt worden.

Ist die Beziehung (299) nicht erfüllt, so ändern sich die Konzentrationen bei der Mischung. Nach (298) sind die Änderungsverhältnisse

$$\left(\frac{n_3}{n_1}\right) \Big/ \left(\frac{n'_3}{n'_1}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{n_5}{n_2}\right) \Big/ \left(\frac{n''_5}{n''_2}\right)$$

den ursprünglichen Konzentrationen k'_4 und k''_4 der gemeinsamen Molekülgattungen proportional. Sind also z. B. die Gesamtkonzentrationen N_1/n'_l, N_2/n''_l in den beiden Teillösungen gleich, aber ist der Körper (1) stärker dissoziiert als (2), so ist $k'_4 > k''_4$ und

$$\left(\frac{n'_4}{n'_1}\right) \Big/ \left(\frac{n''_4}{n''_2}\right) \quad \text{d. h.} \quad \left(\frac{n'_3}{n'_1}\right) \Big/ \left(\frac{n''_5}{n''_2}\right) > 1\,.$$

In diesem Falle gilt

$$\left(\frac{n_3}{n_1}\right) \Big/ \left(\frac{n_5}{n_2}\right) > \left(\frac{n'_3}{n'_1}\right) \Big/ \left(\frac{n''_5}{n''_2}\right) > 1\,.$$

Der Unterschied der Dissoziationsgrade der beiden Körper wird durch die Mischung noch verstärkt.

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie. Bd. 2, S. 284, 1888.

§ 99. Eine verdünnte Lösung im Gleichgewicht mit einer Phase des reinen Lösungsmittels.

Die elektrische Leitfähigkeit ist nicht die einzige Eigenschaft einer verdünnten Lösung, die von dem Dissoziationsgrade abhängig ist, obwohl sie fürs Erste die einzige ist, die mit verschwindender Dissoziation gänzlich verschwindet. Insbesondere haben die Dissoziationen auf die in § 74 behandelten Vorgänge der Koexistenz einer Lösung mit einer Phase, welche die gelösten Substanzen nicht enthält, einen so bedeutenden Einfluß, daß ihre Beobachtung unter Umständen mit Vorteil benutzt wird, um Schlüsse über den Dissoziationsgrad zu ziehen. Es ist auf diesen Umstand bereits auf S. 227 hingewiesen worden.

Für die Änderung τ der Umwandlungstemperatur (Siedepunkt, Gefrierpunkt) einer Flüssigkeit durch Auflösung einer Substanz in derselben, welche in die zweite Phase nicht eintritt, gab Formel (134) einen Ausdruck, der unter Weglassung der oberen Indices und bei Anwendung auf mehrere gelöste Substanzen (h) lautet

$$\tau = \frac{\vartheta^2}{\lambda_l} \Sigma B_h q_h; \tag{300}$$

hierin war B_h die S. 220 definierte Konstante der gelösten Substanz (h), q_h das Mischungsverhältnis m_h/m_l der Lösung, λ_l die Umwandlungswärme der Masseneinheit des reinen Lösungsmittels. Analog folgte für die Änderung π des Umwandlungsdruckes

$$\pi = -\frac{\vartheta}{u_l} \Sigma B_h q_h, \tag{301}$$

wobei u_l die Volumenzunahme bei Umwandlung der Masseneinheit bezeichnet.

Setzt man wieder $m_h = n_h \mu_h$ und $B_h \mu_h = R$, so resultiert

$$\tau = \frac{R\vartheta^2}{\lambda_l m_l} \Sigma n_h, \quad \pi = -\frac{R\vartheta}{u_l m_l} \Sigma n_h. \tag{302}$$

Zugleich erhält man für den osmotischen Druck nach (134) wegen $q_h = m_h/m_l$, falls man das Gesamtvolumen $v_l m_l = 1$ wählt,

$$p_o = \vartheta \Sigma B_h m_h = \vartheta \Sigma B_h \mu_h n_h = R\vartheta \Sigma n_h, \tag{303}$$

wobei n_h auf die Volumeneinheit bezogen ist; man kann den n_h in den vorhergehenden Formeln (302) dieselbe Bedeutung der Anzahl der Molen in der Volumeinheit geben, wenn man unter m_l die Masse des Lösungsmittels in demselben Volumen versteht.

Die Größen τ, π, p_0 enthalten übereinstimmend die Summe der Molenzahlen als Faktor, und dabei spielen nach dem in § 86 Gesagten die Dissoziationsprodukte die Rolle selbständiger Komponenten. Handelt es sich also um eine einfache Dissoziation, bei der alle Molenzahlen durch eine einzige bestimmt sind, so kann eine Beobachtung einer der Größen τ, π, p_0, welche Σn_h liefert, diese und hierdurch den Dissoziationsgrad vollständig bestimmen. In komplizierten Fällen, z. B. dem einer stufenweisen Dissoziation nach dem S. 277 betrachteten Schema, reicht eine solche Beobachtung natürlich nicht aus.

III. Teil.

Thermisch-elektrische Umsetzungen.

I. Kapitel.

Elektrostatik.

§ 100. Arbeit an einem System elektrisierter Körper.

Die Grundlage der Elektrostatik ist das Coulombsche Gesetz für die Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Körpern, die als elektrische Pole betrachtet werden dürfen, nämlich Dimensionen besitzen, die unendlich klein sind gegen ihre Entfernungen. Wir schreiben dasselbe

$$(1) \qquad K'_{12} = f\frac{e_1 e_2}{r^2}, \quad K'_{12} \parallel r,$$

worin e_1 und e_2 die wirkenden Ladungen sind, r ihre Entfernung bezeichnet, f aber ein Faktor ist, der von der Natur des Medium abhängt, innerhalb dessen die beiden Pole sich befinden, und sich außerdem durch die Einheiten bestimmt, in denen die Ladungen gemessen werden. Setzt man für den Fall, daß die Pole sich im leeren Raume befinden, $f = 1$, so ist dadurch das sogenannte elektrostatische Maßsystem für die Ladungen definiert.

Da die Volumenelemente geladener endlicher Körper für alle endlichen Entfernungen als Pole betrachtet werden können, so kann man auf sie das Elementargesetz anwenden und somit auch die Wechselwirkungen zwischen zwei Körpern

in bekannter Weise berechnen, wenn die Ladungen für alle Elemente bekannt sind.

Die Rechnung wird vereinfacht durch Einführung des Potentiales der Wechselwirkung zwischen den beiden Polen

$$\Phi'_{12} = f\frac{e_1 e_2}{r}, \tag{2}$$

welches die Kraftkomponenten Ξ'_h, H'_h, Z'_h auf den Pol (h) gemäß Bd. I, S. 58 durch die Differentialquotienten nach dessen Koordinaten x_h, y_h, z_h liefert, so daß gilt

$$\Xi'_h = -\frac{\partial \Phi'_{12}}{\partial x_h}, \quad H'_h = -\frac{\partial \Phi'_{12}}{\partial y_h}, \quad Z'_h = -\frac{\partial \Phi'_{12}}{\partial z_h}, \quad h = 1, 2.$$

Diese Differentiation bezieht sich nur auf das in Φ'_{12} auftretende r; sollten also die Ladungen e_1 und e_2 bei einer Dislokation der Pole (wie sie die Differentiation nach deren Koordinaten ausdrückt) variieren, so ist diese Änderung außer Betracht zu lassen. Man kann dies durch beigesetzte Indizes e ausdrücklich hervorheben und schreiben

$$\Xi'_h = -\frac{\partial_e \Phi'_{12}}{\partial x_h}, \quad H'_h = -\frac{\partial_e \Phi'_{12}}{\partial y_h}, \quad Z'_h = -\frac{\partial_e \Phi'_{12}}{\partial z_h}, \quad h = 1,2. \tag{3}$$

Die auf irgend ein Ladungselement de_h an der Stelle x_h, y_h, z_h wirkenden Komponenten Ξ'_h, H'_h, Z'_h lassen sich nach Vorstehendem auch aus dem sogenannten inneren Potential Φ des Systems, das sich durch die Summe der Potentiale aller in dem System stattfindenden Wechselwirkungen, also durch die Formel

$$\Phi = \mathrm{S}\,\Phi'_{jk} \tag{4}$$

bestimmt, ableiten mit Hilfe der Formeln

$$\Xi'_h = -\frac{\partial_e \Phi}{\partial x_h}, \quad H'_h = -\frac{\partial_e \Phi}{\partial y_h}, \quad Z'_h = -\frac{\partial_e \Phi}{\partial z_h}. \tag{5}$$

In der Tat: von allen den in Φ auftretenden Gliedern geben bei diesen Differentiationen nur diejenigen einen Anteil, die eine jenes Ladungselement de_h betreffende Wechselwirkung enthalten, und jedes von diesen liefert seinen Beitrag zu den Gesamtkomponenten in Übereinstimmung mit den Formeln (3).

Die bei einer beliebigen virtuellen (event. nur in Gedanken ausführbaren) Dislokation des Systems, die alle x, y, z um δx, δy, δz vergrößert, von den innern Kräften geleistete Arbeit δA_i bestimmt sich nach Bd. I S. 56 zu

$$\delta A_i = \Sigma (\Xi_h' \delta x_h + H_h' \delta y_h + Z_h' \delta z_h), \tag{6}$$

die Summe über alle Ladungselemente erstreckt; äußere, die inneren kompensierenden Kräfte leisten gleichzeitig die Arbeit $\delta A_a = -\delta A_i$.

Setzt man in (6) die Ausdrücke (5) für die Kraftkomponenten ein, so resultiert

$$-\delta A_i = \delta A_a = \delta_e \Phi, \tag{7}$$

wobei $\delta_e \Phi$ die der Dislokation der Körper bei festgehalten gedachten Ladungen entsprechende Änderung des inneren Potentiales Φ bezeichnet.

Enthält das System nur starre Körper, und schreibt man im Anschluß an (4)

$$\Phi = \Sigma \Phi_{kk} + \mathrm{S} \Phi_{jk}, \tag{8}$$

wobei das erste Glied die Wechselwirkungen zwischen Ladungen desselben, das zweite diejenigen zwischen Ladungen verschiedener Körper umfaßt, so ist nach seiner Bedeutung das erste Glied bei einer Variation δ_e konstant, also

$$\delta A_i = -\delta_e \Phi = -\delta_e \mathrm{S} \Phi_{jk}. \tag{9}$$

Die Formel (7) stimmt äußerlich nahe mit der Gleichung $\delta A_i = -\delta \Phi$ aus Bd. I, § 32 für die innere Arbeit mechanischer Kräfte in einem System von Massenpunkten überein, die nach § 33 mit der Energiegleichung zusammenhängt, indem Φ für ein ruhendes System zur Energie wird. Indessen liegt ein ganz wesentlicher Unterschied vor, darauf beruhend, daß in (7) nicht die bei der Dislokation faktisch stattfindende Variation von Φ auftritt, sondern die bei einem nur gedachten, von dem wirklichen aber abweichenden Vorgang eintretende. Demgemäß ist das innere Potential Φ eines elektrisierten Systems auch keineswegs allgemein mit der potentiellen Energie des Systems identisch; letztere kann vielmehr einen von Φ ganz abweichenden Wert besitzen.

§ 101. Potentialfunktion, Feldstärke. Verhalten der Konduktoren.

Das innere Potential des Systems läßt sich schreiben

$$(10) \qquad \Phi = \tfrac{1}{2} \int \varphi \, de, \quad \text{wobei} \quad \varphi = \int \frac{de'}{r}$$

ist und beide Integrale über alle Ladungen des Systems zu erstrecken sind. Denn zunächst haben wir nach (2) und (4)

$$\Phi = \mathrm{S} \, \frac{de\,de'}{r},$$

die Summe über alle Kombinationen der Ladungen zu zweien erstreckt, und dafür kann der obige Wert gesetzt werden, da die Ladungen desselben Volumenelementes, für de und de' eingesetzt, nur einen unendlich kleinen Anteil zu Φ geben — was hier nicht bewiesen werden kann.

φ, die sogenannte Potentialfunktion des Systems, ist nach seiner Definition in (10^2) das Potential aller Ladungen auf die mit der Ladungseinheit vertauschte Ladung de an der Stelle x, y, z;

$$(11) \qquad X = -\frac{\partial_e \varphi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial_e \varphi}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial_e \varphi}{\partial z}$$

sind demgemäß die auf die Ladungseinheit im Punkte x, y, z bezogenen elektrischen Kräfte, die sogenannten Feldkomponenten; ihre Resultante K ist die elektrische Feldstärke. —

Bis hierher ist über die Art der Körper, die das elektrisierte System bilden, keinerlei beschränkende Annahme gemacht — sie können nach Belieben Leiter oder Nichtleiter sein. Für das weitere ist eine Unterscheidung der beiden Körperarten erforderlich.

Die Grundeigenschaft der Leiter ist bekanntlich, daß in ihnen im Falle des elektrischen Gleichgewichtes eine Feldstärke nicht bestehen kann, also φ in jedem gleich einer Konstante sein muß. Besteht das System aus lauter Konduktoren (h), und sind P_h die Werte, die φ auf ihnen annimmt, E_h die Ladungen, die sie tragen, so ergibt sich aus (10^1) für das innere Potential des Systems der Ausdruck

(12) $$\Phi = \frac{1}{2} \Sigma P_h E_h .$$

Die Ladungen E_h sind, wie hier nur erwähnt werden mag, lineäre Funktionen der Potentialwerte P_h, so daß man setzen kann

(13) $$E_h = \sum_k P_k C_{hk} \quad \text{oder} \quad P_h = \sum_k E_k V_{hk} ;$$

hierbei hängen die C_{hk} (die Kapazitätskoeffizienten) nur von der geometrischen Konfiguration des Systems ab, und gleiches gilt von den V_{hk} (den Potentialkoeffizienten).

Für das innere Potential ergibt die Kombination von (13) mit (12) die beiden Ausdrücke

(14) $$\Phi = \frac{1}{2} \sum_h \sum_k P_h P_k C_{hk} = \frac{1}{2} \sum_h \sum_k E_h E_k V_{hk} ,$$

die nur die Potentialwerte, resp. nur die Ladungen auf den Leitern enthalten. —

Die vollständige Variation von Φ, die einer beliebigen Dislokation (oder Deformation) und Ladungsänderung innerhalb des Leitersystems entspricht, läßt sich in zwei Teile zerlegen gemäß der Formel

(15) $$\delta \Phi = \delta_e \Phi + \delta_k \Phi ;$$

in dem ersten Teil sind die Ladungen an jedem Körperelement haftend und ist nur die Konfiguration des Systems geändert gedacht; in dem zweiten ist die Konfiguration ungeändert und sind die Ladungen in die der neuen Anordnung entsprechende Verteilung gebracht angenommen.

Handelt es sich nicht um nur gedachte, sondern um die wirklichen, eine Konfigurationsänderung begleitenden Änderungen der Ladungen, so sind diese der Bedingung unterworfen, daß die Gesamtladung E_h eines jeden Leiters (h) ungeändert bleibt, also — wenn wir jetzt die Symbole d benutzen —

$$d E_h = 0$$

ist; ausgenommen ist nur der Fall eines zur Erde abgeleiteten Leiters (n) für den, da man P von dem Potential der Erde aus zählt,

$$P_n = 0$$

ist.

Für solche wirkliche Ladungsänderungen ist aber $\delta_k \Phi$, resp. $d_k \Phi$ gleich Null. Aus (10) folgt nämlich allge-

mein durch Variation bei konstanter Konfiguration, d. h. bei konstanten Entfernungen r,

$$\delta_k \Phi = \iint \frac{de\,\delta de}{r} = \int \varphi\,\delta de,$$

wobei das letzte Integral über alle Leiter zu nehmen ist; man erhält also, da auf jedem Leiter (h) φ konstant gleich P_h ist,

$$\delta_k \Phi = \Sigma P_h \delta E_h,$$

und der Ausdruck rechts verschwindet nach obigem gliedweise, entweder wegen $\delta E_h = 0$ oder wegen $P_h = 0$.

Für die Wirkung einer Dislokation an einem nur Leiter enthaltendem System haben wir also

(16) $$d\Phi = d_e \Phi,$$

und demgemäß auch nach (7)

(17) $$-\bar{d} A_i = \bar{d} A_a = d\Phi.$$

Das innere Potential Φ nimmt sonach bei diesen rein elektrisch-mechanischen Vorgängen in einem System von Leitern die Stelle der Energie ein.

Finden gleichzeitig thermische Wirkungen statt, so erleidet die Gleichung (17) nach den Grundsätzen der Thermodynamik, die in Bd. I § 38 und 39 auseinandergesetzt sind, eine Verallgemeinerung. In jedem Falle ordnet sich links der äußern Arbeit, die wir weiterhin wieder kurz mit $\bar{d}A$ bezeichnen, eine etwaige äußere Wärmezufuhr (in mechanischem Maß) $\bar{d}\Omega$ zu. Die Gestaltung der rechten Seite, d. h. der allgemeine Ausdruck für die Energie, hängt von der Natur der in Betracht gezogenen Körper ab; beschränkt man sich auf isothermische Vorgänge an starren Körpern, so kommt nur die elektrische Energie Φ in Betracht, und hier gilt dann

(18) $$d\Phi = \bar{d}A + \bar{d}\Omega.$$

Diese Formel findet u. a. dann Anwendung, wenn in dem elektrischen System durch Verschiebung seiner Teile ein Zustand erreicht ist, bei dem eine Entladung z. B. in Form eines Funkens eintritt. Im Moment einer solchen ist eine Dislokation und damit eine äußere Arbeit entweder in Strenge nicht vorhanden, oder sie kann vernachlässigt werden.

Demgemäß gilt hier

$$d\Phi = \bar{d}\Omega\,, \quad \Phi_\alpha - \Phi_\beta = -\Omega_{\alpha\beta}\,.$$

Der in elektrischer Form verschwundene Energieanteil besteht in Form von Wärme weiter. Die Ausdrücke (14) für Φ gestatten dabei, $\Omega_{\alpha\beta}$ vollständig durch die Potentiale resp. durch die Ladungen auszudrücken, die sich in den beiden Zuständen α und β auf den Leitern befinden. —

Der einfachste Fall tritt dann ein, wenn es sich um zwei Konduktoren handelt, die so weit voneinander entfernt sind, daß man ihre Wechselwirkung vernachlässigen, also die Energie für jeden einzelnen so berechnen kann, als wenn der andere nicht da wäre.

Für nur einen Konduktor liefert (14)

$$\Phi = \tfrac{1}{2}PE = \tfrac{1}{2}P^2C = \tfrac{1}{2}E^2V\,,$$

wobei die Bedeutung der P, E, C, V aus dem S. 286 Gesagten hervorgeht.

Hat der Konduktor speziell Kugelgestalt, so läßt sich der Wert von P (und V) leicht angeben. Nach Symmetrie muß nämlich, wenn keine äußere Einwirkung stattfindet, die Elektrizität sich rings um das Kugelzentrum gleichmäßig verteilen, und nach einem bekannten, schon Bd. I, S. 100 benutzten Satz übt eine solche Verteilung auf äußere Punkte dieselbe Wirkung, als wenn die ganze Ladung im Kugelzentrum vereinigt wäre. Ihre Potentialfunktion in der Entfernung r ist somit E/r; an der Oberfläche, wo $r = R$, d. h. gleich dem Kugelradius, und $\varphi = P$ ist, ergibt dies $P = E/R$, somit $\Phi = \tfrac{1}{2}E^2/R$ — ein Ausdruck, der bereits in § 45 benutzt worden ist.

Befindet sich der (etwa kugelförmige) Konduktor k in einem hinlänglich großen Beobachtungsraum mit leitenden Wänden, die dann den zweiten Konduktor k' repräsentieren, so kann man die Energie des letzteren als von der Ladung von k unabhängig betrachten und seinen Potentialwert P' gleich Null setzen. Verbindet man die beiden Konduktoren durch einen dünnen Draht, so findet eine Entladung von k statt; sein Potential sinkt auf Null, und der ganze Betrag seiner anfänglichen Energie wird in Wärme umgewandelt, die sich erfahrungsgemäß nahezu vollständig in dem Draht entwickelt.

§ 102. Arbeit bei der Erregung eines Dielektrikum.

Die Grundeigenschaft der Dielektrika ist die, daß bei ihrer elektrischen Erregung die Gesamtsumme der in jedem kleinsten Volumenteil enthaltenen Ladungen verschwindet. Es muß sonach für jeden Teil eines Dielektrikum

$$\int de = 0$$

sein. Da aber trotzdem eine Wirkung von einem erregten Dielektrikum ausgeht, so muß selbst in dessen kleinsten Raumelementen eine Scheidung von positiver und negativer Ladung stattfinden.

Wenn wir eine räumliche Verteilung von der Dichte ϱ und eine flächenhafte von der Dichte σ zulassen, liefert demnach die obige Bedingung die Formel

$$\int \varrho\, dk + \int \sigma\, do = 0\,, \tag{19}$$

wobei das erste Integral über alle Raum-, das zweite über alle Oberflächenelemente des betrachteten Teiles zu erstrecken ist. Hierbei hat die Oberflächenladung ersichtlich als von der Volumenladung untrennbar zu gelten.

Damit für jedes beliebige Volumen das Raumintegral von dem Oberflächenintegral kompensiert wird, muß das erstere sich ganz allgemein in das Entgegengesetzte des letzteren umwandeln lassen (und umgekehrt).

Die Bedingung dafür, daß das Raumintegral in (19) über ein beliebiges Volumen in ein Oberflächenintegral verwandelbar sei, ist aber die, daß ϱ die Form habe

$$\varrho = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}\right), \tag{20}$$

wobei α, β, γ innerhalb des betrachteten Volumens stetige Funktionen bezeichnen, die nach der Art ihres Auftretens Vektorkomponenten sind. In der Tat wird hier

$$\int \varrho\, dk = \int [\bar{\alpha}\cos(n_i, x) + \bar{\beta}\cos(n_i, y) + \bar{\gamma}\cos(n_i, z)]\, do,$$

unter $\bar{\alpha}$, $\bar{\beta}$, $\bar{\gamma}$ die Werte von α, β, γ auf do, unter n_i die innere Normale auf do relativ zu k verstanden, und die Bedingung (19) ist erfüllt, wenn außer (20) noch gilt

$$\sigma = -[\bar{\alpha}\cos(n_i, x) + \bar{\beta}\cos(n_i, y) + \bar{\gamma}\cos(n_i, z)]. \tag{21}$$

α, β, γ nennt man die Momente des erregten Dielektrikum nach den Koordinatenachsen, ihre Resultante μ kurz das elektrische Moment an der Stelle x, y, z; beide Größenarten sind auf die Volumeneinheit bezogen und variieren im allgemeinen von Ort zu Ort. Die Richtung von μ heißt die lokale elektrische Achse.

In Rücksicht auf das zuletzt Gesagte gilt auch

$$\sigma = -\bar{\mu}\cos(\mu, n_i), \tag{22}$$

unter $\bar{\mu}$ den Wert von μ auf do, unter n_i die innere Normale auf do verstanden. —

Betrachten wir nun ein System, das aus einem influenzierten Dielektrikum und einem geladenen Körper, am einfachsten aus einem etwa durch Reibung erregten Isolator von unmerklicher Influenzierbarkeit, einem sogenannten absoluten Isolator besteht. Beide Körper seien durch den leeren Raum voneinander getrennt.

Für das Potential Φ_{id} der Wechselwirkung zwischen Isolator (i) und Dielektrikum (d) gilt aber nach dem im Eingang von § 101 Gesagten

$$\Phi_{id} = \int \varphi_i de_d,$$

wobei φ_i die Potentialfunktion des Isolators an der Stelle des Ladungselementes de_d des Dielektrikum bezeichnet. Führen wir noch ein, daß nach S. 289 die Ladungen de_d zum Teil räumlich, zum Teil flächenhaft sind, so ergibt sich

$$\Phi_{id} = \int \varphi_i \varrho dk + \int \varphi_i \sigma do,$$

das erste Integral über das Volumen, das zweite über die Oberfläche des Dielektrikum erstreckt.

Setzt man für ϱ und σ die Ausdrücke (20) und (21) ein, so resultiert nach einer teilweisen Integration des Raumintegrales

$$\Phi_{id} = \int \left(\alpha \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} + \beta \frac{\partial \varphi_i}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \varphi_i}{\partial z} \right) dk.$$

Hierin sind $-\partial \varphi_i / \partial x, \ldots$ mit den früher eingeführten $\partial_e \varphi_i / \partial x, \ldots$ identisch, stellen also nach (11) die von dem Isolator herrührenden Feldkomponenten $X_i, \ldots$ dar; wir können sonach auch schreiben

$$\Phi_{id} = -\int (\alpha X_i + \beta Y_i + \gamma Z_i) dk. \tag{22}$$

Das innere Potential Φ des aus Isolator und Dielektrikum bestehenden Systems ist gegeben durch

$$\Phi = \Phi_{ii} + \Phi_{id} + \Phi_{dd},$$

wobei Φ_{ii} das innere Potential des Isolators, Φ_{dd} dasjenige des Dielektrikum bezeichnen. Für die äußere Arbeit gilt nach (9)

$$\bar{d}A = d_e\Phi = d_e\Phi_{id},$$

aber es gelingt in dem vorliegenden Falle nicht der auf S. 287 für ein System von Konduktoren geführte Nachweis, daß $d_e\Phi$ mit der ganzen die Dislokation begleitenden Änderung $d\Phi$, und somit Φ mit der elektrostatischen Energie des Dielektrikum identisch ist. Um zu einer Anwendung der thermodynamischen Prinzipien zu gelangen hat man daher anders, als in dem Fall eines Systems von Leitern, zu verfahren.

Da bei einem influenzierten Dielektrikum die Ladungen sich nach (20) und (21) durch die Momente α, β, γ bestimmen, so bleiben bei der durch d_e charakterisierten Variation diese letzteren konstant; wir erhalten sonach aus (22)

$$\bar{d}A = -\int(\alpha dX_i + \beta dY_i + \gamma dZ_i)dk, \tag{23}$$

oder bei Beziehung auf die Volumeneinheit

$$\bar{d}\alpha' = -(\alpha dX_i + \beta dY_i + \gamma dZ_i). \tag{24}$$

Dieser Ausdruck hat ganz die Form $\bar{d}\alpha' = \Theta d\vartheta - \Sigma X_h dx_h$, welche den allgemeinen thermodynamischen Entwicklungen in Bd. I, § 127 zugrunde gelegt ist; X_i, Y_i, Z_i nehmen die Stelle der Unabhängigen x_h und α, β, γ die Stelle der Abhängigen X_h ein, Θ ist Null.

Indessen besteht ein wesentlicher Unterschied darin, daß jetzt nicht, wie früher, die X_h nur von den im gleichen Volumenelement stattfindenden x_h abhängen. In der Tat: alle Elemente des Dielektrikum werden direkt durch die in ihnen wirkenden äußern Komponenten X_i, Y_i, Z_i erregt, und indem sie wieder ein Feld erzeugen, wirken die in allen stattfindenden X_i, Y_i, Z_i indirekt auf jedes Volumenelement; die schließlich erregende Feldstärke K ist aus der vom Isolator herrührenden K_i und der von dem erregten Dielektrikum ausgehenden K_d zusammengesetzt, und

α, β, γ hängen direkt nicht von X_i, Y_i, Z_i, sondern von

$$X = X_i + X_d, \quad Y = Y_i + Y_d, \quad Z = Z_i + Z_d$$

ab.

Man kann die Schwierigkeit umgehen durch die Überlegung, daß jede elektrische Kraft durch einen geeignet aufgestellten geladenen Isolator hervorgebracht, und jede ihrer Änderungen durch geeignete Dislokation eines solchen bewirkt werden kann. Man kann demnach auch eine ideale Arbeit $(d\alpha')$ betrachten, die zu leisten wäre, wenn die Änderungen dX, dY, dZ der gesamten Feldkomponenten durch Dislokationen eines Systems von Isolatoren bewirkt würden, und die gegeben sein muß durch

$$(25) \qquad (\bar{d}\alpha') = -(\alpha dX + \beta dY + \gamma dZ).$$

Dieser Ausdruck ist nun frei von der oben hervorgehobenen Schwierigkeit und gestattet die früher an die Formel $\bar{d}\alpha' = -\Sigma X_h dx_h$ angeknüpften Schlußreihen.

Es mag übrigens bemerkt werden, daß man den vorstehenden Übergang befriedigender gestalten kann, indem man ein kugelförmiges Volumenelement betrachtet, für welches sich der Vorgang der dielektrischen Erregung durch eine Feld- wie durch eine Temperaturänderung theoretisch streng verfolgen läßt.

§ 103. Das erste thermodynamische Potential für elektrisch-thermische Umsetzungen. Pyroelektrizität.

Wir wenden die Formel (25) zunächst auf den Fall an, daß es sich um einen reversibeln elektrisch-thermischen Vorgang handelt, wobei insbesondere auch entgegengesetzten Änderungen der Feldkomponenten immer entgegengesetzte Änderungen der Momente entsprechen. In diesem Falle sind die allgemeinen Sätze der Thermodynamik anwendbar; insbesondere gibt es nach § 128 von Bd. I ein (erstes) thermodynamisches Potential ξ' der Volumeneinheit mit den Argumenten X, Y, Z und ϑ, dessen erste Differentialquotienten mit den Momenten α, β, γ und der Entropie η' in den Beziehungen stehen

$$(26) \qquad \frac{\partial \xi'}{\partial X} = -\alpha, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial Y} = -\beta, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial Z} = -\gamma, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} = -\eta'.$$

Die Momente dielektrischer Körper sind nach der Erfahrung in sehr großer Annäherung lineäre Funktionen der Feldkomponenten; man kann daher für ξ' den allgemeinen, auch für beliebige Kristalle gültigen Ansatz machen[1])

$$-\xi' = \tfrac{1}{2}(e_{11}X^2 + e_{22}Y^2 + e_{33}Z^2 + 2e_{23}YZ + 2e_{31}ZX + 2e_{12}XY)$$
$$(27) \qquad + \Theta_{10}X + \Theta_{20}Y + \Theta_{30}Z + \Theta_0 .$$

Hierin sind die sämtlichen Parameter Funktionen der Temperatur und variieren mit Ausnahme von Θ_0 offenbar mit der Orientierung des Koordinatensystems.

Bezieht man den Ausdruck auf ein Achsenkreuz, das dem Kreuz der Hauptachsen der zentrischen Oberfläche zweiten Grades von der Gleichung

$$(28) \quad 1 = e_{11}x^2 + e_{22}y^2 + e_{33}z^2 + 2e_{23}yz + 2e_{31}zx + 2e_{12}xy$$

parallel ist, so verschwinden aus (27) die Produkte YZ, ZX, XY, und man erhält einfacher

$$(29) \quad -\xi' = \tfrac{1}{2}(e_1X^2 + e_2Y^2 + e_3Z^2) + \Theta_1X + \Theta_2Y + \Theta_3Z + \Theta_0 ,$$

wobei e_1, e_2, e_3 und Θ_1, Θ_2, Θ_3 neue Bezeichnungen sind.

Bei Benutzung dieses dielektrischen Hauptachsensystems liefern die ersten drei Formeln (26)

$$(30) \quad \alpha = e_1X + \Theta_1 , \quad \beta = e_2Y + \Theta_2 , \quad \gamma = e_3Z + \Theta_3 .$$

Diese Ausdrücke zeigen, daß die dielektrischen Momente α, β, γ im allgemeinen aus zwei verschiedenartigen Teilen bestehen. Der erste Teil verschwindet mit den Feldkomponenten X, Y, Z, erscheint also als deren Wirkung, d. h. als elektrisch influenziert. Demgemäß tragen die Parameter e_{hk} den Namen der allgemeinen Elektrisierungszahlen, auch wohl der dielektrischen Suszeptibilitäten; die e_h nennt man die Hauptelektrisierungszahlen. Sie sind im allgemeinen Funktionen der Temperatur, doch spielt diese (überdies zumeist geringe) Abhängigkeit in den Relationen (30) nur eine sekundäre Rolle.

Der zweite Teil der α, β, γ ist von den Feldkomponenten ganz unabhängig, er enthält eine ganz direkte Einwirkung der Temperatur auf die Erregung eines Dielektrikum, die ohne influenzierendes Feld auftritt. Man nennt eine solche Erregung pyroelektrisch.

---

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 55, S. 701, 1895.

Diese letztere Erregung kann aber nach der Bedeutung der Formeln (30) nur unter ganz bestimmten speziellen Umständen eintreten. Denn da die Temperatur richtungslos (ein Skalar) ist, so kann eine gerichtete Wirkung (ein Vektor μ) durch sie nur in solchen Medien erregt werden, in denen nicht nur überhaupt verschiedene Richtungen ungleichwertig sind, sondern letzteres insbesondere von entgegengesetzten Richtungen gilt. Pyroelektrizität kann somit nur in azentrischen Kristallen, und weder in zentrischen Kristallen noch in isotropen Körpern auftreten. Gleiches, wie diese Überlegung, zeigt eine nach den Grundsätzen von Bd. I, § 134 durchgeführte Analyse.

Aber auch die azentrischen Kristalle sind nicht sämtich pyroelektrisch erregbar; die direkte Anschauung zeigt in Übereinstimmung mit der Analyse, daß alle Kristalle ausfallen, welche keine einzelne einzigartige Richtung besitzen. In der Tat: gibt es zu jeder Richtung auch nur eine zweite physikalisch gleichwertige, so ist, da μ eben nur einen ausgezeichneten Vektor repräsentiert, die Erregung unmöglich. Ein Beispiel liefert Quarz, dessen Kristallform durch eine dreizählige (Haupt-) und drei dazu normale zweizählige (Neben-)Symmetrieachsen charakterisiert ist. Hier gibt es zu jeder Richtung im allgemeinen fünf gleichwertige Richtungen, zu der einen Seite einer Nebenachse aber zwei (nämlich die entsprechenden Seiten der andern Nebenachsen), zu derjenigen der Hauptachse eine (nämlich die entgegengesetzte) gleichwertige.

Dagegen sind offenbar alle Kristalle, die kein anderes Symmetrieelement besitzen, als eine Symmetrieachse, längs dieser einzig ausgezeichneten Richtung pyroelektrisch erregbar.

Sind außer der genannten Symmetrieachse noch Symmetrieebenen vorhanden, die durch die Symmetrieachse gehen, so sind dieselben mit der beschriebenen Erregbarkeit vereinbar; in der Tat, die Erregung wird durch einen in der Symmetrieachse liegenden Vektor gegeben, und dieser besitzt bereits unendlich viele solche Symmetrieebenen.

Der bekannteste Repräsentant der pyroelektrischen Kristalle ist der Turmalin, der durch eine dreizählige Symmetrieachse und drei durch letztere gehende (äquidistante) Symmetrieebenen charakterisiert ist. Eine häufig vorkom-

mende Gestalt seiner Kristalle, die seine Symmetrie erkennen läßt, zeigt Figur 39.

Ein Turmalin würde also nach dem Vorhergehenden bei jeder Temperatur ein elektrisches Moment besitzen und damit ein Analogon zu einem permanenten Magneten bieten. Indessen liegt hier ein wesentlicher Unterschied vor, insofern auf jedem permanent polarisierten Dielektrikum sich nach einiger Zeit durch Influenzierung der stets spurenweise leitenden Oberfläche eine elektrische Verteilung bildet, welche die Wirkung der Erregung vollständig kompensiert.[1])

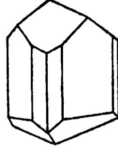


Fig. 39.

Die permanente Erregung ist also bei einem konstant temperierten Turmalin nicht ohne weiteres nachweisbar; man kann sie feststellen, wenn man den Kristall zertrümmert und hierdurch Flächen herstellt, welche zunächst die influenzierte kompensierende Ladung noch nicht besitzen.[2])

Außerdem ist aber nachweisbar die Änderung der Erregung bei wechselnder Temperatur, wenn diese Änderung schnell genug stattfindet und die Oberfläche hinreichend gut isoliert, so daß die Influenzierung der letzteren mit der Zu- oder Abnahme des innern Momentes nicht Schritt halten kann. Darum werden die Beobachtungen gewöhnlich so angestellt, daß man einen erhitzten Turmalin der Abkühlung überläßt; hierbei ändert sich sein Moment und nach den Formeln (20) und (21) die demselben äquivalente innere und äußere Dichte ϱ und σ.

§ 104. Erwärmung in einem elektrischen Feld. Piezoelektrizität und elektrische Deformation.

Bei der Diskussion des aus (26^4) folgenden Ausdruckes für die Entropie wollen wir zunächst von der Variabilität der Elektrisierungszahlen e_{hk} resp. e_h mit der Temperatur absehen. Wir erhalten in diesem Falle, wenn wir abkürzend

$$\frac{\partial \Theta_h}{\partial \vartheta} = \Theta_h' \tag{31}$$

setzen,

[1]) W. Thomson, Notiz aus dem Jahr 1860, s. Math. phys. Papers, T. I, S. 315, 1882.

[2]) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 60, S. 368, 1897.

$$\eta' = \Theta_1' X + \Theta_2' Y + \Theta_3' Z + \Theta_0', \tag{32}$$

wobei Θ_1', Θ_2', Θ_3' nur bei gewissen azentrischen Kristallen von Null verschieden sind.

Nehmen wir hinzu, daß die Wärmeaufnahme $\bar{d}\omega'$ der Volumeneinheit mit η' durch die Beziehung verbunden ist

$$\bar{d}\omega' = \vartheta d\eta', \tag{33}$$

so erkennen wir, daß nach (32) der Wärmeumsatz von der die Temperaturänderung begleitenden Änderung des elektrischen Feldes abhängig ist.

Diese Wirkung des elektrischen Feldes in azentrischen Kristallen tritt am auffallendsten hervor, wenn man einen adiabatischen Vorgang, also zwei Zustände (a) und (b) gleicher Entropie betrachtet. Die Beziehung

$$\eta'_{(a)} = \eta'_{(b)} \tag{34}$$

bestimmt, wenn für den Zustand (a) Feldkomponenten und Temperatur, für den Zustand (b) aber nur die Feldkomponenten vorgeschrieben sind, die Temperatur ϑ_b im Zustand (b); sie signalisiert also eine Temperaturänderung, die durch eine Änderung der Feldstärke bewirkt wird.

Um die Verhältnisse möglichst übersichtlich zu gestalten, wollen wir berücksichtigen, daß es sich bei den hier vorliegenden Vorgängen um äußerst kleine Temperaturänderungen handelt. Wenn wir dann als Zustand (a) denjenigen annehmen, wo der Kristall einem Felde nicht ausgesetzt ist, als (b) denjenigen, wo die Feldkomponenten X, Y, Z wirken, so haben wir

$$(\Theta_1')_b X + (\Theta_2')_b Y + (\Theta_3')_b Z + (\Theta_0')_b = (\Theta_0')_a; \tag{35}$$

berücksichtigt man dabei, daß $(\Theta_0')_b$ sich auf eine um den sehr kleinen Betrag τ höhere Temperatur bezieht, als $(\Theta_0')_a$, und setzt

$$(\Theta_0')_b - (\Theta_0')_a = \tau \frac{\partial \Theta_0'}{\partial \vartheta} = \tau \Theta_0'', \tag{36}$$

so findet man schließlich

$$\Theta_1' X + \Theta_2' Y + \Theta_3' Z = -\tau \Theta_0'', \tag{37}$$

wobei die Θ_h' und Θ_0'' sich auf eine beliebige Temperatur zwischen ϑ_a und ϑ_b beziehen.

Dieser in X, Y, Z lineare Ausdruck für τ zeigt, daß bei einem azentrischen Kristall eine Temperaturänderung eintritt, wenn man ihn einem elektrischen Felde aussetzt, und daß diese Temperaturänderung ihr Vorzeichen wechselt, wenn man die Richtung der Feldstärke umkehrt.

Die Funktionen Θ_1, Θ_2, Θ_3 sind dieselben, die in den Formeln (30) für das reziproke Phänomen, für die elektrische Erregung durch Temperaturänderung, auftreten; sie dürfen als durch jene Wirkung definiert und quantitativ bestimmbar betrachtet werden.

Zu einer direkten Deutung des Parameters Θ_0'' gelangt man mit Hilfe der allgemeinen Definition der in Bd. I, § 126 eingeführten spezifischen Wärme der Volumeneinheit $\gamma' = \vartheta d\eta'/d\vartheta$, in der jetzt zu setzen ist

$$(38) \qquad \begin{aligned} d\eta' = {} & \Theta_1' dX + \Theta_2' dY + \Theta_3' dZ \\ & + (\Theta_1'' X + \Theta_2'' Y + \Theta_3'' Z + \Theta_0'') d\vartheta . \end{aligned}$$

Hierin dürfen nach Wahrscheinlichkeit die in Θ_1'', Θ_2'', Θ_3'' multiplizierten Glieder neben Θ_0'' vernachlässigt werden; in diesem Falle wird

$$(39) \qquad \gamma' = \vartheta(\Theta_1' dX + \Theta_2' dY + \Theta_3' dZ)/d\vartheta + \vartheta \Theta_0'' .$$

Diese Formel bestimmt die spezifische Wärme in ihrer Abhängigkeit von der die Wärmeaufnahme begleitenden Änderung der Feldintensität, die nach (25) eine äußere Arbeit in sich schließt.

Bei unveränderten Feldkomponenten (was durch den Index f ausgedrückt werden mag) ergibt diese Formel

$$(40) \qquad \gamma_f' = \vartheta \Theta_0'' ,$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Formel (69) in § 127 des Bd. I.

In unserm Falle variiert zwischen den Zuständen (a) und (b) die Temperatur nur unmerklich; ϑ kann somit jede Temperatur zwischen ϑ_a und ϑ_b bezeichnen. Ferner zeigt die Formel (40), daß γ_f' nur von ϑ abhängt, also für jede (konstant erhaltene) Feldstärke den gleichen Wert besitzt. Da überdies mechanische Einwirkungen nicht vorausgesetzt sind, so darf γ_f' mit der gewöhnlichen spezifischen Wärme γ_p' der Volumeneinheit bei konstantem Druck identifiziert werden.

Wir erhalten sonach

$$\Theta_0'' = \gamma_p' / \vartheta \tag{41}$$

und die Gleichung (37) liefert schließlich

$$\Theta_1' X + \Theta_2' Y + \Theta_3' Z = -\frac{\tau \gamma_p'}{\vartheta}. \tag{42}$$

In dieser Formel können alle Parameter als bekannt gelten, so daß die Erscheinung der elektrischen Erwärmung eines Kristalles zu einem Prüfstein der Theorie wird. Beobachtungen[1] der sehr delikaten Erscheinung haben eine angenäherte Übereinstimmung mit vorstehender Gleichung geliefert. —

Wir wenden uns nunmehr zu der Betrachtung des Einflusses, den die Elektrisierungszahlen e_h resp. e_{hk} im Falle der Abhängigkeit von der Temperatur auf den Wert der Entropie η' haben; dabei wollen wir uns der Einfachheit halber auf zentrisch-symmetrische Kristalle und isotrope Medien beschränken, für welche die Parameter Θ_1, Θ_2, Θ_3 verschwinden.

Der Ausdruck (29) für ξ' liefert in diesem Falle, falls wir abkürzend $\partial e_h / \partial \vartheta = e_h'$ setzen,

$$\eta' = \tfrac{1}{2}(e_1' X^2 + e_2' Y^2 + e_3' Z^2) + \Theta_0', \tag{43}$$

eine Beziehung, die mit (32) völlig konform ist, nur daß jetzt an Stelle der Feldkomponenten deren Quadrate stehen. Es lassen sich demgemäß auch dieselben Folgerungen an sie knüpfen, die oben gezogen sind.

Insbesondere bestimmt (43) für eine adiabatische Änderung der Feldstärke von einem Zustand (a) in einen Zustand (b) die begleitende Temperaturänderung τ; wegen der Kleinheit von τ kann man, wenn im Anfangszustand kein Feld wirkte, analog zu (37) und (42) schreiben

$$\tfrac{1}{2}(e_1' X^2 + e_2' Y^2 + e_3' Z^2) = -\tau \Theta_0'' = -\frac{\tau \gamma_p'}{\vartheta_a},$$

wobei die e_h' zumeist als konstant angesehen werden können.

Ein zentrischer Kristall oder ein isotroper Körper erfährt sonach beim Einbringen in ein elektrisches Feld eine Temperaturänderung, die sich

[1]) Straubel, Göttinger Nachr. 1902, S. 161.

mit der Umkehrung des Feldes nicht umkehrt und positiv oder negativ ist, je nachdem die Elektrisierungszahlen mit wachsender Temperatur ab- oder zunehmen. —

Zum Schluß dieses Abschnittes mag hervorgehoben werden, daß laut der Beobachtung die Funktionen Θ der Ansätze (27) und (29) bei Deformationen des betrachteten Medium ihre Werte ändern. In erster Annäherung (um alle Unabhängigen höchstens in Gliedern zweiten Grades zu führen) sind z. B. Θ_{10}, Θ_{20}, Θ_{30} resp. Θ_1, Θ_2, Θ_3 durch lineäre Funktionen der in Bd. I, § 117 und 130 eingeführten Deformationsgrößen $x_1, x_2 \ldots x_6$ und Θ_0 durch eine solche zweiten Grades zu geben.[1])

Ein derartig erweitertes thermodynamisches Potential erfüllt nach Bd. I, § 130 außer den Gleichungen (26) noch Beziehungen von der Form

$$\frac{\partial \xi'}{\partial x_h} = -X_h, \quad h = 1, 2, \ldots 6,$$

wobei die X_h die Komponenten der innern Drucke oder Spannungen des Medium darstellen. Es verlangt also für alle Körper, deren Symmetrie mit dem erweiterten Ansatz verträglich ist — und bzw. der Θ_{h0} sind dies wiederum azentrische Kristalle — eine Reihe sehr merkwürdiger Erscheinungen, insbesondere die Erregung elektrischer Momente durch Deformationen und die Erregung innerer Spannungen (und daraus folgende Deformationen) durch Einwirkung eines elektrischen Feldes. Diese Vorgänge, die als Erscheinungen der Piezoelektrizität und der elektrischen Deformation bezeichnet werden, sind beobachtet worden[2]) und werden durch die genannte Erweiterung des Ansatzes für ξ' erklärt.

§ 105. Irreversible Vorgänge.

Im vorstehenden sind ausschließlich reversible Vorgänge behandelt; bei irreversibeln existiert kein thermodynamisches Potential und die Beziehungen (26) verlieren ihren

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 55, S. 701, 1895.

[2]) J. und P. Curie, C. R. T. 93, S. 1137, 1881; T. 95, S. 914, 1882.

Sinn. Anwendbar bleibt die allgemeine Gleichung der Energie $dE = \bar{d}A + \bar{d}\Omega$, aus der für einen beliebigen Kreisprozeß folgt

$$(A) + (\Omega) = 0 . \tag{44}$$

Ist zwischen zwei Zuständen sowohl ein reversibler (r) als ein irreversibler (i) Übergang möglich, so liefert (44) für die Aufwendungen an Arbeit und Wärme

$$A_r + \Omega_r = A_i + \Omega_i . \tag{45}$$

Dazu tritt speziell für irreversible Kreisprozesse die Clausiussche Ungleichung

$$(\int) \frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} \leqq 0 . \tag{46}$$

Irreversible Vorgänge von der Art der Bd. I, S. 226 betrachteten Dilatationen gegen Unterdruck kommen — abgesehen von den am Ende von § 101 erledigten Entladungen — hier nicht in Betracht, da bei der Geschwindigkeit der Ausbreitung elektrischer Störungen jederzeit zwischen dem äußern und dem innern Feld merklich Gleichgewicht herrscht. Dagegen gibt es in unserm Gebiete Analoga zu den Bewegungen gegen Reibungs- und andere Widerstandskräfte, nämlich Media, in denen ein Moment μ, das durch eine Feldstärke K hervorgerufen war, nicht durch bloßes Aufheben dieser Einwirkung verschwindet, sondern erst durch eine bestimmte Einwirkung von entgegengesetzter Richtung, eine Erscheinung, die man als Hysteresis bezeichnet.

Wenden wir auf einen isothermischen Kreisprozeß mit einem derartigen Körper die Gleichungen (44) und (46) an, so erhalten wir

$$(\Omega) < 0 , \quad (A) > 0 ; \tag{47}$$

hier wird also jederzeit Arbeit aufgewendet und die äquivalente Wärme gewonnen. Wird die entwickelte Wärme nicht abgeführt, so wird bei einem derartigen Kreisprozeß die Temperatur des Körpers steigen müssen. Diese Erscheinung besitzt, wie sich unten zeigen wird, unter Umständen eine erhebliche praktische Bedeutung.

Ein Beispiel würde ein Dielektrikum liefern, in dessen Nähe ein geladener Isolator eine geschlossene Bahn ausführt. Die in diesem Falle bei der Verschiebung durch ein Linien-

element zuzuführende Arbeit ist durch Formel (23) gegeben. Um sie über einen endlichen Weg, etwa über einen Kreisprozeß, wirklich zu summieren, müßte das Influenzproblem gelöst, d. h. müßten α, β, γ in ihrer Abhängigkeit von X_i, Y_i, Z_i bestimmt sein.

§ 106. Übertragung der Resultate auf magnetische Vorgänge.

Bei den bisherigen Betrachtungen haben wir stets von Dielektrika gesprochen; ein großer Teil der erhaltenen Resultate ist aber ungeändert auf magnetisierbare Körper übertragbar, denn alles, was in § 102 über die fundamentalen Eigenschaften der Dielektrika gesagt ist, gilt genau ebenso für magnetisierbare Substanzen, bei Vertauschung der elektrischen Ladungen, Dichten, Momente, Potentiale, Feldstärken mit magnetischen.

Für reversible Vorgänge ist weiter die Einführung eines thermodynamischen Potentiales ξ' möglich, das die in (26) ausgedrückten Differentialeigenschaften besitzt. Auch die spezielle Form (27) dieses Potentiales ist für eine große Zahl von Körpern anwendbar, nur daß Fälle endlicher Parameter Θ_1, Θ_2, Θ_3 und somit merklicher Pyromagnetismus nicht bekannt sind.[1]) Es kommen vorläufig also nur die Analoga zu den § 104 behandelten elektrothermischen Wirkungen bei zentrischen Kristallen in Betracht; isotrope Körper, mit denen reversible Magnetisierungen ausführbar sind, werden sich also bei Einführung in ein magnetisches Feld erwärmen oder abkühlen, je nachdem ihre Magnetisierungszahlen mit wachsender Temperatur ab- oder zunehmen. —

Einige besondere Bemerkungen erfordern die starkmagnetischen Körper, also die isotropen Metalle Eisen, Nickel, Kobalt und eine Reihe kristallinischer Verbindungen derselben. Bei ihnen ist die Proportionalität zwischen Feldstärken und Momenten nur in ganz schwachen Feldern vorhanden, der Ansatz (27) für das thermodynamische Potential ξ' also unvollständig. Die Hinzunahme höherer Potenzen und Produkte der Feldkomponenten liefert dann auch für die Energie einen entsprechend komplizierten Ausdruck und dem-

---

[1]) W. Voigt, Ann. d. Phys., Bd. 4, S. 94. 1902.

gemäß für die adiabatische Erwärmung in einem Magnetfelde ein abweichendes Gesetz.

Von besonderer Bedeutung ist, daß für die meisten dieser Körper die Magnetisierungsvorgänge nicht reversibel sind, also bei ihnen die auf dem thermodynamischen Potential beruhenden Beziehungen höchstens qualitative Gültigkeit haben. Vor allen Dingen besitzt Eisen eine (je nach seiner Herstellungsart wechselnde) Koerzitivkraft, die von einem erregten Moment nach Verschwinden des erregenden Magnetfeldes einen kleineren oder größeren Teil festhält. Bei hartem Stahl ist der mit dem Feld verschwindende Teil unter Umständen sogar unmerklich.

Hier kommt das am Ende von § 105 über irreversible Kreisprozesse Gesagte zur Geltung. Bei sukzessiven Magnetisierungen und Ent- oder Ummagnetisierungen von Eisenmassen geht jederzeit von der aufgewandten Arbeit ein beträchtlicher Teil in der Urgestalt verloren und wird zu einer Erwärmung jener Massen verbraucht. Solche wechselnde Magnetisierungen kommen bekanntlich in der Elektrotechnik bei Dynamos und Motoren vielfach zur Anwendung, und der oben beschriebene Verlust an nutzbarer Arbeit spielt bei ihnen eine sehr unerfreuliche Rolle.

Das in § 102 verfolgte Problem eines Dielektrikum im Felde eines geladenen, absoluten Isolators hat sein vollständiges Analogon in einem magnetisierbaren Körper, der dem Felde eines absolut harten Stahlmagneten resp. einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Rolle ausgesetzt ist. Auf diese Fälle gestattet sonach auch die Gleichung (23) für die eine relative Dislokation begleitende Arbeit

$$\bar{d}A_a = -\int(\alpha\, dX_i + \beta\, dY_i + \gamma\, dZ_i)\, dk$$

unmittelbare Anwendung.

Der wichtigste Fall, der eine einfache theoretische Verfolgung gestattet und daher auch häufig der Beobachtung unterzogen ist, wird durch ein in einem homogenen Felde befindliches magnetisierbares Ellipsoid gegeben. Hier ist mit X_i, Y_i, Z_i auch α, β, γ im ganzen Körper konstant, und die letzte Formel wird, wenn man die sogenannten Gesamtmomente

$$\int \alpha\, dk = \mathrm{A}, \quad \int \beta\, dk = \mathrm{B}, \quad \int \gamma\, dk = \Gamma$$

einführt, zu

$$\bar{d} A_a = -(\mathrm{A}\, d X_i + \mathrm{B}\, d Y_i + \Gamma\, d Z_i).$$

Ist die X-Achse eine der Ellipsoidachsen und bleibt das äußere Feld immer der X-Achse parallel, so gilt letzteres auch von dem Gesamtmoment

$$\mathrm{M} = \sqrt{\mathrm{A}^2 + \mathrm{B}^2 + \Gamma^2}$$

und die obige Formel nimmt die Gestalt an

$$\bar{d} A_a = -\mathrm{M}\, d K_i;$$

dieselbe ist mit derjenigen für die Arbeit eines allseitig gleichen Druckes $\bar{d} A = -p\, dV$ konform und gestattet deshalb nach Bd. I, § 54 die graphische Veranschaulichung in einem $K_i \mathrm{M}$ Koordinatensystem. Sie ist in Annäherung gültig für einen gegen seine Länge dünnen Stab, der als ein sehr gestrecktes Ellipsoid aufgefaßt werden kann.

Oszilliert insbesondere K_i zwischen zwei extremen Werten $\pm \bar{K}_i$, und sind die jedem erreichten K_i zugehörigen Werte M beim Wachsen und beim Abnehmen von K_i verschieden, so werden die durchlaufenen Zustände in der $K_i \mathrm{M}$-Ebene durch eine geschlossene Kurve dargestellt, deren Inhalt wegen

$$(A_a) = -(\int) \mathrm{M}\, d K_i$$

die aufgewandte Arbeit mißt. Erhält man dabei die Temperatur konstant, so ist nach (47) $(A) > 0$, d. h. Arbeit geht verloren und findet sich nach (42) in der (ihr absolut gleichen) gewonnenen Wärme $-(\Omega)$ wieder.[1])

---

[1]) Warburg, Wied. Ann. Bd. 13, S. 141, 1881.

II. Kapitel.

Galvanismus.

---

§ 107. Die Gesetze des elektrischen Stromes.

Die Gesetze der elektrischen Strömung lassen sich bekanntlich anschaulich gewinnen, wenn man die Elektrizität wie einen materiellen Körper, entweder als ein kontinuierliches Fluidium oder als ein System von Massenpunkten behandelt, deren Bewegung in den Leitern einen starken Widerstand findet. Aus dieser Vorstellung ergibt sich die Stromdichte j, d. h. die in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passierende Elektrizitätsmenge, als der treibenden Kraft proportional und sind daher für die Komponenten j_x, j_y, j_z der elektrischen Strömung[1]) nach den Koordinatenachsen die Formeln gültig

$$(48) \qquad \begin{aligned} j_x &= \lambda_{11} X + \lambda_{12} Y + \lambda_{13} Z, \\ j_y &= \lambda_{21} X + \lambda_{22} Y + \lambda_{23} Z, \\ j_z &= \lambda_{31} X + \lambda_{32} Y + \lambda_{33} Z, \end{aligned}$$

wobei die λ_{hk} die Koeffizienten der spezifischen Leitfähigkeit und X, Y, Z die Komponenten der wirkenden elektrischen Kraft oder Feldstärke bezeichnen.

Von diesen Kräften kommen zwei Arten in Betracht, nämlich einmal von elektrischen Ladungen oder Induktionen herrührende, die auf außerhalb des betrachteten Elementes liegenden Ursachen beruhen und deshalb äußere Kräfte heißen mögen; sodann aus molekularen Verhältnissen, lokaler Änderung von Dichte, Zusammensetzung und Temperatur,

---

[1]) j_x, j_y, j_z haben hier also andere Bedeutungen wie Bd. I, S. 23.

im Leiterelement entspringende, die wir innere oder Materienkräfte nennen. Gemäß dieser Unterscheidung schreiben wir auch

$$(49)\qquad u = \lambda_{11}(X_a + X_i) + \lambda_{12}(Y_a + Y_i) + \lambda_{13}(Z_a + Z_i),$$

usf., wobei X_i, Y_i, Z_i mit den im vorigen Kapitel unter diesen Symbolen verstandenen Größen natürlich nichts zu tun haben.

Für einen isotropen Körper nehmen diese Formeln die einfachere Gestalt

$$(50)\qquad j_x = \lambda(X_a + X_i),\quad j_y = \lambda(Y_a + Y_i),\quad j_z = \lambda(Z_a + Z_i)$$

an, in denen λ kurz als die elektrische Leitfähigkeit der Substanz bezeichnet wird; hier ist die Strömung mit der Resultanten aller treibenden Kräfte nicht nur proportional, sondern auch parallel.

Hat der Leiter fadenförmige Gestalt, ist er, wie man sagt, lineär, so ist hiernach die resultierende Stromdichte j der Fadenachse parallel und mit den parallelen Komponenten S_a und S_i verknüpft durch die Formel

$$(51)\qquad j = \lambda(S_a + S_i).$$

$jq = I$ — unter q den beliebig, aber stetig wechselnden Querschnitt des Fadens verstanden — heißt die in dem linearen Leiter fließende Stromstärke; sie muß im Falle eines stationären Zustandes längs des Fadens konstant sein.

Rührt die äußere Kraft K_a nur von einer elektrischen Verteilung auf dem lineären Leiter her (wird also Induktion ausgeschlossen), so hat sie nach S. 285 eine Potentialfunktion, die wieder mit φ bezeichnet werden mag. Hier ist dann $S_a = -\partial\varphi/\partial s$, also

$$(52)\qquad I = \lambda q\left(S_i - \frac{\partial\varphi}{\partial s}\right),$$

und bei Integration zwischen zwei Querschnitten α und β

$$(53)\qquad I\int_{(\alpha\beta)}\frac{ds}{\lambda q} = \int_{(\alpha\beta)} S_i\,ds + \varphi_\alpha - \varphi_\beta.$$

Der Faktor von I heißt bekanntlich der Widerstand des Leiters zwischen α und β, das Linienintegral von S_i die elektromotorische Kraft zwischen α und β, und

die Formel lautet bei Einführung zweier neuer Symbole $W_{\alpha\beta}$ und $L_{\alpha\beta}$ für diese Größen

$$(54) \qquad I W_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta} + \varphi_\alpha - \varphi_\beta .$$

Betrachten wir, wie es höchst wahrscheinlich der Wirklichkeit entspricht, die Übergänge zwischen verschiedenen, den Leiter zusammensetzenden Teilen, z. B. zwischen verschiedenen zusammengelöteten Drähten als stetig, d. h. durch eine Übergangsschicht vermittelt, so ist auch φ stetig, und wir können obige Integration über beliebige Teile des Leiterkreises erstrecken; es ergibt sich in diesem Falle die Ohm sche Formel[1])

$$(55) \qquad I(W) = (L),$$

wobei (W) den ganzen Widerstand, (L) die ganze elektromotorische Kraft des Leiterkreises bezeichnet.

In den Übergangsschichten wird S_i sehr groß sein, um so größer, je dünner sie sind, je jäher also der Wechsel der Konstitution der Materie stattfindet; da nun I längs des ganzen linearen Leiters konstant ist, so kann nach (51) ein über alle Grenzen wachsendes S_i nur eintreten, wenn sich S_a (also in unserm Falle $-\partial\varphi/\partial s$) analog verhält, und $S_i + S_a = S_i - \partial\varphi/\partial s$ endlich bleibt. Geht man zur Grenze über und vernachlässigt Endliches neben Unendlichem, so muß S_i in der Grenzschicht gleich $-S_a$, d. h. gleich $\partial\varphi/\partial s$ werden, es muß also bei der Integration über die Dicke der Grenzschicht zwischen zwei Medien (h) und (k) gelten

$$(56) \qquad \int\limits_{(hk)} S_i ds = P_{hk} = \varphi_k - \varphi_h ;$$

dabei stellt P_{hk} die elektromotorische Kraft der Grenzschicht (hk) dar, positiv gerechnet in der Richtung $h \to k$.

§ 108. Wärmewirkungen des Stromes.

Haben die Komponenten j_x, j_y, j_z wie oben gesagt, die Bedeutung der Produkte aus Ladungsdichte in die Komponenten der Geschwindigkeit und bedeuten X_0, Y_0, Z_0 die Komponenten irgend einer auf die bewegte Ladung wirkenden Kraft K_0, so hat nach der allgemeinen Definition von Arbeit

[1]) Ohm, Die galvanische Kette, Berlin, 1827.

in Bd. I, § 27 der Ausdruck $(X_0 j_x + Y_0 j_y + Z_0 j_z) dt$ die Bedeutung der auf die Ladung der Volumeneinheit bezogenen Arbeit von K_0 während dt;

$$X_0 j_x + Y_0 j_y + Z_0 j_z = \alpha_0 \tag{57}$$

gibt diese Arbeit bei Beziehung auch auf die Zeiteinheit, und

$$\int (X_0 j_x + Y_0 j_y + Z_0 j_z) dk = A_0 \tag{58}$$

bestimmt sie für die Ladung innerhalb des Volumens k, über welches das Integral erstreckt wird.

Handelt es sich, wie in den praktisch wichtigsten Fällen um einen linearen Leiter von isotroper Substanz, so nimmt die Formel (58) die Gestalt an

$$\int S_0 j q ds = I \int S_0 ds = I L_0 = A_0 , \tag{59}$$

wobei S_0 die Komponente von K_0 nach der Achsenrichtung s und L_0 die elektromotorische Kraft auf s bezeichnet.

Die vorstehend bestimmten Arbeiten werden nach unsrer Vorstellung an einem bewegten Flüssigkeitsquantum geleistet; da aber im Falle des stationären Zustandes in jedes Volumen andauernd neues Fluidum mit nach Richtung und Größe gleicher Geschwindigkeit eintritt, so kann man sie auch auf die ruhenden Volumina beziehen.

Die Arbeiten der Widerstandskräfte und der Materienkräfte sind nach dem Obigen innere Arbeiten, die die Energie des Volumens nicht verändern. Äußere Arbeiten werden nur von den auf elektrostatischen Ladungen und den auf Induktionen beruhenden Kräften geleistet, deren Komponenten oben mit X_a, Y_a, Z_a bezeichnet sind; für sie gilt somit nach (58) und (59)

$$\int (X_a j_x + Y_a j_y + Z_a j_z) dk = A , \text{ resp. } I \int S_a ds = A . \tag{60}$$

Wird durch Zuführung einer auf die Zeiteinheit bezogenen Wärmemenge Ω in dem betrachteten Volumen k die Temperatur konstant erhalten, und findet in k auch keine andere, z. B. chemische, Zustandsänderung statt, so ist die Energie von k zeitlich konstant, und es muß gelten

$$A + \Omega = 0 . \tag{61}$$

Es ist bekanntlich die charakteristische Eigenschaft der sogenannten Leiter erster Klasse (Metalle und Kohle), daß sie den Strom leiten, ohne chemische Veränderungen zu

erfahren; für diese Körper wird also Gleichung (61) jederzeit anwendbar sein, gleichviel, ob dieselben nur einen Teil oder aber das Ganze des stromführenden Systems bilden.

Findet keine Induktionswirkung statt, so kann indessen (nach dem Voltaschen Spannungsgesetz) bekanntlich in einem Kreis, der ausschließlich Leiter erster Klasse enthält, ein Strom nur dann zustande kommen, wenn die Übergangsstellen verschieden temperiert sind; die treibenden Materienkräfte werden hier als thermoelektrische bezeichnet.

Auf einen linearen Leiter erster Klasse angewandt ergibt (59^2) wegen $S_a = -\partial\varphi/\partial s$ für einen Abschnitt $(\alpha\beta)$

(62) $$I(\varphi_\alpha - \varphi_\beta) = A_{\alpha\beta},$$

und (61) liefert durch

(63) $$I(\varphi_\alpha - \varphi_\beta) = -\Omega_{\alpha\beta}$$

die pro Zeiteinheit frei werdende Wärme. Zugleich ist nach (54), wenn der Abschnitt $(\alpha\beta)$ homogen, also $L_{\alpha\beta} = 0$ ist, $IW_{\alpha\beta} = \varphi_\alpha - \varphi_\beta$, und man erhält somit

(64) $$I^2 W_{\alpha\beta} = -\Omega_{\alpha\beta}.$$

Darf man annehmen, daß der ganze Wärmeaustausch durch die Mantelfläche des Leiterstückes $(\alpha\beta)$ stattfindet, wie das bei auf $(\alpha\beta)$ konstanter Temperatur sicher zulässig ist, so stellt die erhaltene Formel das bekannte Gesetz von Joule[1]) für die Wärmeentwicklung in einem linearen Leiter dar, von dem schon in Bd. I, § 45 Gebrauch gemacht worden ist.

Für einen geschlossenen Leiterkreis der vorausgesetzten Art, d. h. mit ausschließlich thermoelektrischen Kräften, wird, da Anfangs- und Endquerschnitt zusammenfallen, also $\varphi_\alpha = \varphi_\beta$ ist, nach (62) und (63)

(65) $$(A) = 0, \quad (\Omega) = 0;$$

hier ist somit die Summe aller Wärmeaufwendungen gleich Null; die dem System in den höher temperirten Teilen zugeführte Wärme wird in den tiefer temperierten Teilen entzogen.

Wendet man (63) auf die Grenzschicht (hk) zwischen zwei Leitern erster Klasse (h) und (k) an, so liefert (56)

[1]) Joule, Phil. Mag. T. 19, S. 260, 1841.

(66) $$\bar{A}_{hk} = -I_{hk}P_{hk} = -\bar{\Omega}_{hk},$$

wobei I_{hk} die von (h) nach (k) fließende Stromstärke, $\bar{A}_{hk}$ und $\bar{\Omega}_{hk}$ aber die in der Grenzfläche (hk) stattfindende Arbeits- und Wärmeaufnahme bezeichnen.

Ist zugleich $I_{hk} > 0$ und $P_{hk} > 0$, d. h. treiben die Materienkräfte in der Stromrichtung, so ist die Wärmeentwicklung $-\bar{\Omega}_{hk}$ negativ; ist $I_{hk} > 0$, $P_{hk} < 0$, d. h. wirken die Materienkräfte der Stromrichtung entgegen, so ist $-\bar{\Omega}_{hk}$ positiv.

Findet auch jetzt eine Zu- oder Abströmung von Wärme nur durch die Mantelfläche, nicht durch die Grundflächen der betrachteten Grenzschicht statt, wie das z. B. dann wahrscheinlich ist, wenn die Umgebung der Schicht konstant temperiert ist, dann gibt $-\Omega_{hk}$ die ganze nach außen abfließende Wärme. Es wird in diesem Falle also eine Wärmeentwicklung dann eintreten, wenn der Strom der in der Grenzschicht wirkenden Materienkraft entgegen, eine Wärmeabsorption, wenn er ihr parallel fließt. Diese thermischen Wirkungen des Stromes werden nach ihrem Entdecker als Peltier[1])-Phänomen bezeichnet.

Noch mag auf eine Beziehung zwischen der Peltier- und der Joule-Wärme aufmerksam gemacht werden. Der Ausdruck (63) für die letztere zeigt, daß man sie als das Resultat einer Wärmeströmung von der Stärke $I\varphi$ parallel der Achse des Leiters ansehen kann; in der Tat: wenn in der Zeiteinheit durch den Querschnitt α der Betrag $I\varphi_\alpha$ ein-, durch β aber $I\varphi_\beta$ austritt, so wird in dem Stück $(\alpha\beta)$ der Betrag $I(\varphi_\alpha - \varphi_\beta)$ frei.

Die Deutung führt dann unmittelbar zu dem Ausdruck (66) für die Peltier-Wärme, denn $-IP_{hk}$ ist nach (56) gleich $I\varphi_h - I\varphi_k$.

Die oben betrachtete Wärmeentwicklung in einem linearen Leiter findet also ebenso statt, als wenn der elektrische Strom einen von den Temperaturgefällen unabhängigen Wärmestrom von der Stärke $I\varphi$ mit sich führte.

---

1) Peltier, Ann. d. Chim. et d. Phys., T. 56. S. 371, 1834; Pogg. Ann. Bd. 43, S. 324, 1835.

§ 109. Elementare Theorie der thermoelektrischen Kräfte.

Die vorstehenden Entwicklungen benutzen von thermodynamischen Hilfsmitteln nur die Energiegleichung; sie sind also richtig, gleichviel ob der behandelte Vorgang reversibel oder irreversibel ist, und in ihrer Anwendbarkeit nur davon abhängig, ob die gemachten Voraussetzungen der Wirklichkeit entsprechen.

Die Joule-Wärme wird als ein irreversibler Vorgang betrachtet werden müssen, da diese Wärmeentwicklung nach (64) bei Umkehrung der Stromrichtung sich nicht ändert; dagegen scheint es erlaubt, die Peltier-Wärme, deren Vorzeichen mit demjenigen der Stromstärke variiert, als einen reversibeln Vorgang zu behandeln, wenngleich bei dem engen Zusammenhang, der am Ende des vorigen Paragraphen hervorgehoben wurde, gewisse Bedenken hiergegen nicht zu unterdrücken sind.

Um eine Umkehrung der Stromrichtung bei ungeänderten Temperaturen zu erhalten, muß man außer den thermoelektrischen Kräften noch eine verfügbare andere elektromotorische Kraft in den Kreis einschalten; will man hierbei die Annahme eines Kreises von lauter Leitern erster Klasse nicht aufgeben, so wird man dafür diejenige einer Induktion wählen, also etwa eine Dynamomaschine in den Kreis eingeschaltet denken müssen.

Geht der Strom in der Richtung der resultierenden thermoelektrischen Kraft, so braucht die Maschine nicht zu arbeiten, sie kann umgekehrt durch den Strom betrieben werden und Arbeit leisten; dabei wird dann die Stromstärke und demgemäß die im Leiter entwickelte Wärmemenge verringert. Das System gibt hier ein Analogon zu einer thermodynamischen Arbeitsmaschine, insofern nach (66) bei gewissen Temperaturen Wärme aufgenommen, bei anderen Wärme abgegeben und laut der Energiegleichung die Differenz in Arbeit umgesetzt wird.

Geht der Strom der resultierenden thermoelektrischen Kraft entgegen, so muß ihn die Maschine erregen und erhalten, und nach der Energiegleichung muß hier die Wärmeaufnahme des Systems kleiner sein, als die -abgabe. Das System stellt ein Analogon zu einer thermodynamischen Kältemaschine dar.

In beiden Fällen ist dabei die arbeitende Substanz das hypothetische elektrische Fluidum, mit dem zu operieren wir vorteilhaft fanden, und das durch die verschieden temperierten Teile der Maschine ähnlich zirkuliert, wie das Gas oder der Dampf in den Luft- oder Dampfmaschinen.

Man kann demgemäß mit einiger Wahrscheinlichkeit die zweite Hauptgleichung in der Form, wie sie auf S. 251 von Bd. I für irreversible Kreisprozesse aufgestellt ist, auf den hier vorliegenden Fall (der, als irreversible Teile enthaltend, zunächst im ganzen auch irreversibel ist) anwenden [1]) und schreiben

$$(67) \qquad (\int)\frac{\bar{d}\Omega}{\vartheta} \leqq 0,$$

wobei die Wärmemenge $\bar{d}\Omega$ von dem Fluidum bei der Temperatur ϑ aufgenommen wird. Das Integral ist dabei nach dem oben Gesagten über alle Elemente des Leiterkreises zu erstrecken und $\bar{d}\Omega$ auf eine beliebige Zeit, z. B. auf die Zeiteinheit, zu beziehen.

Wenden wir die Formeln (64) und (66) für die homogenen Teile und für die Übergangsschichten an, und bezeichnen mit $\bar{d}W$ den Widerstand eines Linienelementes ds der homogenen Zweige, mit $\bar{d}\Omega_l$ das ds durch Leitung von den Nachbarelementen zufließende Wärmequantum und unterscheiden die beiden Übergangsstellen durch die Indizes 1 und 2, so liefert (67)

$$(68) \qquad \int\frac{\bar{d}\Omega_l - I^2\bar{d}W}{\vartheta} + \frac{IP_1 + \Omega_{l1}}{\vartheta_1} + \frac{IP_2 + \Omega_{l2}}{\vartheta_2} \leqq 0;$$

dabei bedeutet Ω_{l1} und Ω_{l2} die den Übergangsschichten 1 und 2 von den Nachbarteilen des Leiters zuströmenden Wärmemengen.

Beruhen die Ω_l nur auf dem Temperaturgefälle, so kann man ihre Größe durch Verkleinerung des Querschnittes beliebig herunterdrücken, während mit Hilfe der Dynamomaschine die Stromstärke und damit die von ihr abhängenden Wärmemengen sich konstant erhalten lassen. Jedenfalls erscheinen die mit den Ω_l proportionalen Glieder hiernach als unabhängig von den übrigen und die letzteren müssen für sich allein die Ungleichung

[1]) W. Thomson, Edinb. Trans. T. 21 (1), S. 123, 1854.

$$-I^2\int\frac{dW}{\vartheta}+I\left(\frac{P_1}{\vartheta_1}+\frac{P_2}{\vartheta_2}\right)\leqq 0 \tag{69}$$

erfüllen.

Je kleiner man nun die Stromstärke wählt, um so mehr wird der erste Teil des links stehenden Ausdrucks — die Joule-Wärme enthaltend — neben dem zweiten — die Peltier-Wärme berücksichtigenden — zurücktreten, um so mehr wird sich der Vorgang einem reversibeln nähern.

Für einen reversibeln Vorgang gilt aber in (67) das Zeichen $=$, und wir werden hieraus schließen dürfen, daß

$$\frac{P_1}{\vartheta_1}+\frac{P_2}{\vartheta_2}=0 \tag{70}$$

ist, wodurch für das erste Glied in (69) das Zeichen <0 übrig bleibt.

Aus (70) würde folgen, daß die thermoelektrischen Kräfte in den beiden Lötstellen den absoluten Temperaturen proportional sind und, der umgekehrten Folge der Substanzen in der Richtung $+s$ entsprechend, entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, daß also allgemein gilt

$$P_{hk}=C_{hk}\vartheta, \tag{71}$$

unter C_{hk} eine der Kombination der beiden Körpen (h) und (k) individuelle Konstante verstanden. Dabei ist $P_{hk}=-P_{kh}$, $C_{hk}=-C_{kh}$.

§ 110. Der Thomson-Effekt.

Die vorstehend abgeleiteten Gesetze für die Wärmeentwicklung in einem Leiter erster Klasse wie für die thermoelektrischen Kräfte werden von der Beobachtung nur unvollständig bestätigt, insbesondere stimmen die Formeln (66) und (71) nur in vereinzelten speziellen Fällen befriedigend mit der Erfahrung. Die Gleichung (64) für die Joule-Wärme erweist sich in gleichförmig temperierten Leitern zutreffend, sie versagt, wenn ein Temperaturgefälle im Leiter vorhanden ist.

Der letztere Umstand bietet einen Fingerzeig dafür, an welcher Stelle eine Ergänzung der Theorie einzusetzen hat, denn die wichtigste Formel (71) basiert nur auf den Gleichungen (64), (66) und (67). Daß die auf dem Temperaturgefälle beruhende Wärmeleitung die Abweichungen nicht erklärt, er-

gibt sich daraus, daß die letzteren vom Querschnitt unabhängig sind, der doch auf die Wärmeleitung influiert. Man wird demnach zu der Annahme gedrängt, daß innerhalb eines Körpers mit lokal wechselnder Temperatur in derselben Weise elektromotorische (Materien-)Kräfte stattfinden, wie innerhalb eines Körpers von lokal wechselnder Zusammensetzung.[1])

Demgemäß ist jetzt mit Formel (63) die allgemeine Beziehung (54) zu kombinieren, die dergleichen Kräfte berücksichtigt und bei Einführung des Linienintegrales $\int \partial L' = L'_{\alpha\beta}$ der neuen thermoelektrischen Kraft statt (64) zu schreiben

$$I^2 W_{\alpha\beta} - I L'_{\alpha\beta} = -\Omega_{\alpha\beta}. \tag{72}$$

Infolge hiervon wird nun auch aus (68) bei Vernachlässigung der Wärmeleitung

$$I \int \frac{\partial L'}{\vartheta} - I^2 \int \frac{\partial W}{\vartheta} + I\left(\frac{P_1}{\vartheta_1} + \frac{P_2}{\vartheta_2}\right) \leqq 0, \tag{73}$$

woraus, wie S. 320, zu schließen ist

$$\int \frac{\partial L'}{\vartheta} + \frac{P_1}{\vartheta_1} + \frac{P_2}{\vartheta_2} = 0. \tag{74}$$

Zugleich ergibt sich für die Gesamtsumme der im Leiterkreis wirkenden elektromotorischen Kräfte

$$\int \partial L' + P_1 + P_2 = (L). \tag{75}$$

Fig. 40.

Wir wollen nun die beiden Leiterzweige mit a und b bezeichnen und die Achsenrichtung in a von der Übergangsstelle (1) nach (2) hin rechnen (Fig. 40); dann schreiben sich die letzten beiden Formeln ausführlicher

$$\int_{(12)} \frac{\partial L'_a}{\vartheta_a} + \int_{(21)} \frac{\partial L'_b}{\vartheta_b} + \left(\frac{P_{ba}}{\vartheta}\right)_1 + \left(\frac{P_{ab}}{\vartheta}\right)_2 = 0, \tag{76}$$

$$\int_{(12)} \partial L'_a + \int_{(21)} \partial L'_b + (P_{ba})_1 + (P_{ab})_2 = (L).$$

Da aber nach (56)

$$(P_{ab})_h = (\varphi_b - \varphi_a)_h$$

[1]) W. Thomson l. c.

ist, so kann man die vorstehenden Formeln auch schreiben

$$(77)\qquad \begin{aligned} &\int_{(12)}\left[\frac{\bar{d}L'_a}{\vartheta_a}-\frac{\bar{d}L'_b}{\vartheta_b}-d\left(\frac{\varphi_a}{\vartheta_a}\right)+d\left(\frac{\varphi_b}{\vartheta_b}\right)\right]=0\,,\\ &\int_{(12)}(\bar{d}L'_a-\bar{d}L'_b-d\varphi_a+d\varphi_b)=(L)\,. \end{aligned}$$

Da die erste Formel für jede zwei Temperaturgrenzen ϑ_1 und ϑ_2 gelten muß, so folgt aus ihr für je zwei Elemente ds_a und ds_b der beiden Zweige, die gleichen Temperaturen ϑ und gleichen Temperaturzuwachsen $d\vartheta$ entsprechen,

$$(78)\qquad \bar{d}L'_a-\bar{d}L'_b=\vartheta\, d\left(\frac{\varphi_a-\varphi_b}{\vartheta}\right).$$

Durch Einsetzen dieser Beziehung in die zweite Formel erhält man

$$(79)\qquad \int_{(12)}\left[\vartheta\, d\left(\frac{\varphi_a-\varphi_b}{\vartheta}\right)-d\,(\varphi_a-\varphi_b)\right]=-\int_{(12)}\frac{\varphi_a-\varphi_b}{\vartheta}\,d\vartheta=(L)\,;$$

das Linienintegral der elektrischen Kraft über den ganzen Leiterkreis hat also denselben Wert, als wenn in jedem Element ds_h eine elektrische Gesamtkraft

$$(80)\qquad \bar{d}L_h=S_h\,ds_h=-\frac{\varphi_h}{\vartheta}\,d\vartheta$$

wirksam wäre. Aus (78) folgt für den Anteil $\bar{d}L'_h$ der Ausdruck $\vartheta\, d(\varphi_h/\vartheta)$; es gilt also

$$(81)\qquad \bar{d}L_h=\bar{d}L'_h-d\varphi_h\,,$$

wie das in der Tat sein muß, da $\bar{d}L'_h$ gleich $S_h\,ds_h$, und die ganze auf die Längeneinheit bezogene Kraft nach S. 313 durch $S_h-\partial\varphi_h/\partial s_h$ gegeben ist.

Das Potential φ_h, als mit dem Ort wechselnd, kann auf den homogenen Zweigen auch als Funktion der gleichfalls mit dem Ort wechselnden Temperatur dargestellt werden; man kann also setzen

$$(82)\qquad \varphi_h/\vartheta=d\,\Phi_h/d\vartheta$$

und daher

$$(83)\qquad \bar{d}L_h=-\frac{d\,\Phi_h}{d\vartheta}\,d\vartheta=-d\,\Phi_h\,.$$

Aus (79) folgt dann

$$(L) = (\Phi_b - \Phi_a)_2 - (\Phi_b - \Phi_a)_1; \tag{84}$$

es stellt also

$$\Phi_b - \Phi_a = \Pi_{ab} \tag{85}$$

die scheinbare elektromotorische Kraft der Kombination (ab) dar.

Für die Wärmeentwicklung in dem homogenen Zweig $(\alpha\beta)$ liefert (72), da

$$\bar{d}L_h' = \vartheta\, d(\varphi_h/\vartheta) = \vartheta \frac{d^2\Phi}{d\vartheta^2} d\vartheta = \frac{d}{d\vartheta}\left(\vartheta \frac{d\Phi}{d\vartheta} - \Phi\right) \tag{86}$$

ist,

$$-\Omega_{\alpha\beta} = I^2 W_{\alpha\beta} + I\left(\vartheta\frac{d\Phi}{d\vartheta} - \Phi\right)_\alpha - I\left(\vartheta\frac{d\Phi}{d\vartheta} - \Phi\right)_\beta; \tag{87}$$

der erste Teil stellt die gewöhnliche Joule-Wärme dar, der zweite einen auf der neueingeführten elektromotorischen Kraft beruhenden Anteil, die sogenannte Thomson-Wärme. Letztere verhält sich ebenso, als wenn der elektrische Strom einen Wärmestrom von der Stärke

$$I\left(\vartheta\frac{d\Phi}{d\vartheta} - \Phi\right) = I\vartheta^2\frac{d(\Phi/\vartheta)}{d\vartheta}$$

mit sich führte; in der Tat ist dieser Teil der Wärmeent-entwicklung $-\Omega_{\alpha\beta}$ durch (87) als die Differenz der in das Leiterstück $(\alpha\beta)$ eintretenden und der aus demselben austretenden Wärmeströmung dargestellt.

Die Peltier-Wärme berechnet sich nach (66) und (82) zu

$$-\bar{\Omega}_{hk} = -I_{hk}(\varphi_k - \varphi_h) = -I_{hk}\vartheta\frac{d(\Phi_k - \Phi_h)}{d\vartheta} = -I_{hk}\vartheta\frac{d\Pi_{hk}}{d\vartheta}; \tag{88}$$

sie bestimmt sich sonach jetzt im Gegensatz zu früher durch die Änderung der scheinbaren thermoelektrischen Kraft der Kombination (hk) mit der Temperatur.

Auch bei Berücksichtigung der thermoelektromotorischen Kräfte in homogenen Leitern ist die Summe aller entwickelten Wärme gleich Null. —

Die in den Endformeln (83), (85) und (86) auftretende Funktion Φ kann man etwas klarer veranschaulichen mit Hilfe der Beobachtungstatsache, daß Blei den Thomson-

Effekt anscheinend nicht zeigt, daß also, wenn wir für diese Substanz den Index b beibehalten,

$$\vartheta \frac{d\Phi_b}{d\vartheta} - \Phi_b = \vartheta^2 \frac{d(\Phi_b/\vartheta)}{d\vartheta} = 0$$

und somit Φ_b/ϑ von ϑ unabhängig ist. Da in den Formeln (84) und (88) nur die Differenzen $\Phi_b - \Phi_a$ für dieselbe Temperatur der Körper (b) und (a) auftreten, so kann man auch ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\Phi_b = 0$ setzen. Hierdurch wird dann nach (85)

$$\Phi_a = -\Pi_{ab} = \Pi_{ba}, \tag{89}$$

d. h. für einen beliebigen Körper (a) wird Φ gleich der elektromotorischen Kraft des Körpers gegen Blei (b), diese in der Richtung $b \rightarrow a$ positiv gerechnet.

Die in (84) enthaltene, mit der Richtung des Stromes umkehrbare Wärmeentwicklung in einem homogenen, ein Temperaturgefälle enthaltenden Leiter hat W. Thomson[1]) experimentell nachgewiesen; er zeigte, daß ein Stab AB, der in der Mitte C mit einer Wärmequelle verbunden und von einem elektrischen Strom durchflossen ist, auf der Hälfte AC eine andere Temperatur besitzt als auf BC. Das Gesetz (88) des Peltier-Effektes ist insbesondere durch Beobachtungen von Jahn[2]) in ziemlicher Annäherung bestätigt worden.

Gegenüber diesen Übereinstimmungen muß auf ein allgemeines Resultat der vorstehend entwickelten Theorie aufmerksam gemacht werden, das vielleicht bedenklich ist. Nach (86) hat die neu eingeführte thermoelektrische Kraft $S' = \bar{d}L'/ds$ den Wert $\vartheta d(\varphi/\vartheta)/ds$, sie enthält also keinen der Substanz des Leiters individuellen Parameter, sondern ausschließlich Funktionen, die man bis zu einem gewissen Grade unabhängig von dieser Substanz willkürlich variieren kann. Dies scheint aber mit der Grundhypothese, wie mit den oben benutzten Erfahrungstatsachen nicht recht vereinbar zu sein.

---

[1]) W. Thomson, Phil. Trans. T. 3, S. 661, 1856; s. auch Le Roux, Ann. de Chim. [4] T. 10, S. 258, 1867.

[2]) Jahn, Wied. Ann. Bd. 34, S. 755, 1888.

§ 111. Einführung des thermodynamischen Potentiales.

Eine umfassendere Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen läßt sich mit Hilfe des thermodynamischen Potentiales entwickeln,[1] dessen Einführung nur voraussetzt, daß sich ein reversibler thermoelektrischer Vorgang dem irreversibeln superponiert, der sich in der Joule-Wärme äußert, aber nicht die speziellen Annahmen erfordert, durch die S. 319 die Anwendung der Formel (67) auf das stromdurchflossene System begründet ist. Wegen der engen Beziehung, in der nach S. 317 jedenfalls ein Teil der flächenhaften (Peltierschen) zu der räumlichen (Jouleschen) Wärmeentwicklung steht, wollen wir diesen, wie die damit verbundene Joule-Wärme, zunächst dem irreversibeln Vorgang zurechnen. Man kann, wie sich zeigen wird, wenn erwünscht, nach Durchführung der Theorie diese Voraussetzung fallen lassen und die ganze in den Grenzflächen entstehende Wärme dem reversiblen Vorgang zurechnen. Die Wärmeleitung darf aus den S. 319 erörterten Gründen wiederum unberücksichtigt bleiben.

Die Arbeit einer elektrischen Kraft K_0 mit den Komponenten X_0, Y_0, Z_0 an der von einem Strom mit den Komponenten j_x, j_y, j_z durchflossenen Volumeneinheit ist für das Zeitelement dt nach (57) gegeben durch

$$\bar{d}\alpha_0' = (X_0 j_x + Y_0 j_y + Z_0 j_z)\,dt;$$

dabei sind

$$j_x dt = de_x, \quad j_y dt = de_y, \quad j_z dt = de_z \tag{90}$$

die in dt durch die Flächeneinheit resp. normal zur X-, Y-, Z-Achse geschobenen Elektrizitätsmengen. Der Ausdruck

$$\delta\alpha_0' = X_0 \delta e_x + Y_0 \delta e_y + Z_0 \delta e_z \tag{91}$$

ist dabei ebensowohl auf eine faktische, wie auf eine nur gedachte Ladungsbewegung anwendbar.

In bezug auf letzteres können wir etwa die Vorstellung fassen, daß in einem bestimmten Anfangszustand innerhalb des Systems elektrische Ladungen verteilt sind, die negativen fest, die positiven verschiebbar (oder auch umgekehrt), und daß der Strömung entsprechend nun eine Verschiebung

[1] W. Voigt, Wied. Ann. Bd. 67, S. 707, 1899.

der Ladungen stattfindet, derart, daß durch die Flächeneinheit normal zur X-, zur Y-, zur Z-Achse in der Zeit von $t=0$ bis $t=t$ die Ladungen e_x, e_y, e_z, und in einem weiteren Zeitelement dt die Ladungselemente de_x, de_y, de_z treten. Diese Verschiebungen müssen bei einer stationären Strömung nach Betrachtungen von der Art der Bd. I, § 10 angestellten der Bedingung

$$\frac{\partial de_x}{\partial x}+\frac{\partial de_y}{\partial y}+\frac{\partial de_z}{\partial z}=0 \tag{92}$$

genügen, sind aber im übrigen willkürlich, da über die sie treibenden Kräfte nichts vorausgesetzt ist; sie bestimmen die elektrische Verteilung zu jeder Zeit, und so auch die Ladungen, die an der Oberfläche, z. B. auf einem in die Leitung eingefügten Kondensator liegen.

Wir haben sonach den Bd. I, § 127 vorgesehenen Fall eines von der Temperatur und von noch drei anderen Variabeln e_x, e_y, e_z abhängigen Zustandes und können eine Funktion ξ', das erste thermodynamische Potential der Volumeneinheit, einführen, für welches nach Gleichung (73) in § 128 des I. Bd. gilt

$$\delta\xi'=X_0\delta e_x+Y_0\delta e_y+Z_0\delta e_z-\eta'\delta\vartheta, \tag{93}$$

also

$$\frac{\partial\xi'}{\partial e_x}=X_0,\quad \frac{\partial\xi'}{\partial e_y}=Y_0,\quad \frac{\partial\xi'}{\partial e_z}=Z_0,\quad \frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta}=-\eta'. \tag{94}$$

Hängt der Vorgang außer von der Temperatur selber auch noch von den Temperaturgradienten $\partial\vartheta/\partial x=\vartheta_x,\ldots$ ab, so muß ξ' auch diese Argumente enthalten, und es ist

$$\begin{aligned}\delta\xi'=&\frac{\partial\xi'}{\partial e_x}\delta e_x+\frac{\partial\xi'}{\partial e_y}\delta e_y+\frac{\partial\xi'}{\partial e_z}\delta e_z\\&+\frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta}\delta\vartheta+\frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta_x}\delta\vartheta_x+\frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta_y}\delta\vartheta_y+\frac{\partial\xi'}{\partial\vartheta_z}\delta\vartheta_z.\end{aligned} \tag{95}$$

Dieser Ausdruck für $\delta\xi'$ läßt sich auf den vorhergehenden, in dem die mit $\delta\vartheta_x$, $\delta\vartheta_y$, $\delta\vartheta_z$ proportionalen Glieder fehlen, bis zu einem gewissen Grade zurückführen. Multipliziert man nämlich (95) mit dem Körperelement dk und integriert über ein beliebiges Bereich k, dessen Oberfläche o heiße, so erhält man

$$\int \delta \xi' \, dk = \int \left[\frac{\partial \xi'}{\partial e_x} \delta e_x + \frac{\partial \xi'}{\partial e_y} \delta e_y + \frac{\partial \xi'}{\partial e_z} \delta e_z \right.$$

$$(96) \qquad \left. + \left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\right)\right) \delta \vartheta \right] dk$$

$$- \int \left[\overline{\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}} \cos(n, x) + \overline{\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}} \cos(n, y) + \overline{\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}} \cos(n, z) \right] \overline{\delta \vartheta} do.$$

Hierin sind die mit einem Strich versehenen Funktionen an der Oberfläche o zu nehmen und es bezeichnet n die innere Normale auf do.

Dieser Ausdruck hat die Form von (93), wenn man — was den hier vorkommenden flächenhaften Wärmeaufnahmen entspricht — nicht nur dem Volumen, sondern auch der Oberfläche eine Entropie zuschreibt, also ansetzt

$$(97) \qquad \begin{aligned} \int \delta \xi' dk = \int (X_0 \delta e_x + Y_0 \delta e_y + Z_0 \delta e_z - \eta' \delta \vartheta) dk \\ - \int \overline{\eta}' \overline{\delta \vartheta} do. \end{aligned}$$

Genau wie nach S. 289 bei der Erregung eines Dielektrikum ist dabei ersichtlich die Oberfläche eines Volumenelementes als von diesem untrennbar zu behandeln. Wir erhalten durch Vergleichung von (96) und (97)

$$(98) \qquad \frac{\partial \xi'}{\partial e_x} = X_0, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial e_y} = Y_0, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial e_z} = Z_0,$$

$$(99) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} - \dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\right) - \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\right) - \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\right) = -\eta', \\ \overline{\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}} \cos(n, x) + \overline{\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}} \cos(n, y) + \overline{\dfrac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}} \cos(n, z) = -\overline{\eta}'. \end{cases}$$

Für die Wärmeaufnahme eines Volumens k bei dem isothermen Anwachsen der Entropien von Null auf η' resp. $\overline{\eta}'$ liefert die Formel

$$(100) \qquad \Omega' = \int \eta' \vartheta dk + \int \overline{\eta} \, \vartheta do$$

nach leichter Umformung das Resultat

$$(101) \qquad \Omega' = -\int \left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} \vartheta + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \vartheta_x + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} \vartheta_y + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z} \vartheta_z \right) dk,$$

was für die Volumeneinheit gibt

(102) $$\omega' = -\left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}\vartheta + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\vartheta_x + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\vartheta_y + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\vartheta_z\right).$$

Bei den vorstehenden Betrachtungen ist eine durch de_x, de_y, de_z bestimmte einmalige Verschiebung der in einem Volumenelement befindlichen elektrischen Ladung vorausgesetzt. Nun liefern die Beziehungen (91)

$$de_x = j_x dt, \quad de_y = j_y dt, \quad de_z = j_z dt$$

für einen von $t = 0$ beginnenden stationären Zustand die Formeln

$$e_x = j_x t, \quad e_y = j_y t, \quad e_z = j_z t;$$

man kann also (da bei den Variationen δ die Zeit t nicht geändert wird) durch Division mit t die Gleichung (97) so umgestalten, daß rechts δj_x, δj_y, δj_z an Stelle von δe_x, δe_y, δe_z tritt. Zugleich nehmen dann

$$\xi'/t = \xi, \quad \eta'/t = \eta, \quad \bar{\eta}'/t = \bar{\eta}, \quad \omega'/t = \omega,$$

(wobei ξ, η, $\bar{\eta}$, ω neue Bezeichnungen sind, die nichts mit den in Bd. I, § 95 eingeführten zu tun haben) die Stellen von ξ', η', $\bar{\eta}'$, ω' ein. Da es sich um einen stationären Zustand handelt, sind diese Funktionen die Änderungsgeschwindigkeiten von ξ', η', $\bar{\eta}'$ bei dem Vorgang, ω ist die auf die Zeiteinheit bezogene Wärmeaufnahme.

Daß bei dem stationären Zustand die Entropie variiert, darf nicht Wunder nehmen, da in jedem Volumen dauernd Wärme entwickelt oder absorbiert wird.

Wir wollen weiterhin mit den Größen ξ und ω rechnen und erhalten dann statt (98) und (102)

(103) $$\frac{\partial \xi}{\partial j_x} = X_0, \quad \frac{\partial \xi}{\partial j_y} = Y_0, \quad \frac{\partial \xi}{\partial j_z} = Z_0,$$

(104) $$\omega = -\left(\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\vartheta + \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta_x}\vartheta_x + \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta_y}\vartheta_y + \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta_z}\vartheta_z\right).$$

Ist der Vorgang nicht von den Temperaturgradienten abhängig, so fallen nur in der letzten Gleichung die in ϑ_x, ϑ_y, ϑ_z multiplizierten Glieder hinweg.

Abschließend sei darauf aufmerksam gemacht, wie hier mit den thermoelektrischen Kräften X_0, Y_0, Z_0, die man den S. 312 erwähnten inneren oder Materienkräften zurechnen wird, doch Wärmeeffekte — allerdings nach einem von (64) abweichenden Gesetz — verbunden sind.

§ 112. Allgemeinere Theorie der Thermoelektrizität.

Um einen Ansatz für die Potentialgeschwindigkeit ξ zu erhalten, benutzen wir den Erfahrungssatz, daß die thermoelektrischen Kräfte von der Elektrizitätsbewegung unabhängig sind; es muß demgemäß ξ linear in j_x, j_y, j_z sein. Beschränken wir uns zugleich auf eine lineäre Abhängigkeit von den Temperaturgradienten $\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z$, so ist die allgemeinste, für beliebige Kristalle anwendbare Form[1])

$$(105)\quad \begin{aligned}\xi = \vartheta_x(j_x\Theta'_{11} + j_y\Theta'_{12} + j_z\Theta'_{13}) + \vartheta_y(j_x\Theta'_{21} + j_y\Theta'_{22} + j_z\Theta'_{23})\\ + \vartheta_z(j_x\Theta'_{31} + j_y\Theta'_{32} + j_z\Theta'_{33}),\end{aligned}$$

wobei die $\Theta'_{hk} = \partial\Theta_{hk}/\partial\vartheta$ der Substanz individuelle Funktionen von ϑ bezeichnen, die bei Kristallen mit dem Koordinatensystem variieren.

Für die thermoelektrischen Kräfte ergibt sich hier nach (103)

$$(106)\quad X_0 = \vartheta_x\Theta'_{11} + \vartheta_y\Theta'_{21} + \vartheta_z\Theta'_{31}, \ldots ;$$

in homogenen Körpern enthalten die Θ_{hk} die Koordinaten nur in der Verbindung ϑ, man kann hier also

$$(107)\quad \vartheta_x\Theta'_{hk} = \frac{d\Theta_{hk}}{d\vartheta}\vartheta_x = \frac{\partial\Theta_{hk}}{\partial x}, \ldots$$

setzen und erhält einfacher

$$(108)\quad X_0 = \frac{\partial\Theta_{11}}{\partial x} + \frac{\partial\Theta_{21}}{\partial y} + \frac{\partial\Theta_{31}}{\partial z}, \ldots$$

Für die räumliche Wärmeaufnahme liefert (104)

$$(109)\quad \omega = -\vartheta_x\left(j_x\frac{\partial\vartheta\Theta'_{11}}{\partial\vartheta} + j_y\frac{\partial\vartheta\Theta'_{12}}{\partial\vartheta} + j_z\frac{\partial\vartheta\Theta'_{13}}{\partial\vartheta}\right) - \ldots,$$

oder bei homogenen Körpern

$$(110)\quad \omega = -\left(j_x\frac{\partial\vartheta\Theta'_{11}}{\partial x} + j_y\frac{\partial\vartheta\Theta'_{12}}{\partial x} + j_z\frac{\partial\vartheta\Theta'_{13}}{\partial x}\right) - \ldots$$

Ist die elektrische Strömung räumlich konstant, sind also j_x, j_y, j_z von den Koordinaten unabhängig, wie z. B. in einem parallel seiner Achse durchströmten Cylinder, so kann man hierfür schreiben

[1]) W. Voigt, l. c. S. 726.

(111) $$\omega = -\frac{\partial}{\partial x}[\vartheta(j_x\Theta'_{11} + j_y\Theta'_{12} + j_z\Theta'_{13})] - \dots$$

Der Vorgang spielt sich hiernach ebenso ab, als wenn der elektrische Strom einen Wärmestrom i mit den Komponenten

(112) $$i_x = -\vartheta(j_x\Theta'_{11} + j_y\Theta'_{12} + j_z\Theta'_{13}), \dots$$

mit sich führte. Demgemäß wird in einer Grenzfläche mit der Normalen n zwischen zwei Medien (a) und (b), von denen (b) nach der $+n$-Seite hinliegt, pro Flächeneinheit eine Wärmeaufnahme

(113) $$(i_n)_b - (i_n)_a = \overline{\omega}_{ab}$$

stattfinden. Die in (106) und (113) enthaltenen Gesetze sind in etwas speziellerer Form zuerst von W. Thomson[1]) aufgestellt worden. —

In dem oben behandelten speziellen Falle eines homogenen isotropen Medium werden die vorstehenden Formeln einfacher. Nach Symmetrie ist hier $\Theta'_{hk} = 0$ für $h \gtrless k$ und $\Theta'_{11} = \Theta'_{22} = \Theta'_{33} = \Theta' = d\Theta/d\vartheta$, wobei Θ' und Θ neue Bezeichnungen sind.

Für die thermoelektrischen Kräfte ergibt (108)

(114) $$X_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial x}, \quad Y_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial y}, \quad Z_0 = \frac{\partial\Theta}{\partial z},$$

und für die räumliche Wärmeaufnahme folgt aus (110), unter Rücksicht auf die Bedingung

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0$$

des stationären Zustandes,

(115) $$\omega = -\left(\frac{\partial j_x\vartheta\Theta'}{\partial x} + \frac{\partial j_y\vartheta\Theta'}{\partial y} + \frac{\partial j_z\vartheta\Theta'}{\partial z}\right).$$

Der thermische Vorgang ist also derselbe, als wenn der elektrische Strom eine ihm parallele Wärmeströmung mit den Komponenten

(116) $$i_x = -j_x\vartheta\Theta', \quad i_y = -j_y\vartheta\Theta', \quad i_z = -j_z\vartheta\Theta'$$

---

[1]) W. Thomson, Edinb. Trans. T. 21 (1) S. 123, 1854.

bewirkte. Die Wärmeaufnahme in einer Zwischengrenze (ab) wird durch (113) gegeben.

Auf dem Potential φ, welches infolge elektrischer Ladungen auftritt, beruht nach § 108 ein System von Komponenten $-\partial\varphi/\partial x, \ldots$ und eine Wärmeaufnahme

$$\partial(j_x\varphi)/\partial x + \partial(j_y\varphi)/\partial y + \partial(j_z\varphi)/\partial z;$$

die Gesamtwerte dieser Größen lauten somit

$$(117)\begin{cases}(X) = -\dfrac{\partial(\varphi-\Theta)}{\partial x}, \quad (Y) = -\dfrac{\partial(\varphi-\Theta)}{\partial y}, \quad (Z) = -\dfrac{\partial(\varphi-\Theta)}{\partial z}, \\[2ex] (\omega) = \dfrac{\partial j_x(\varphi-\vartheta\Theta')}{\partial x} + \dfrac{\partial j_y(\varphi-\vartheta\Theta')}{\partial y} + \dfrac{\partial j_z(\varphi-\vartheta\Theta')}{\partial z}.\end{cases}$$

Die elektrische Strömung verläuft also ebenso, als wenn statt des Potentiales φ ein Potential $\psi = \varphi - \Theta$, also auch statt der elektromotorischen Kraft $P_{hk} = \varphi_k - \varphi_h$ in der Grenze (hk) eine Kraft

$$(118) \qquad \Pi_{hk} = \psi_k - \psi_h = P_{hk} - (\Theta_k - \Theta_h)$$

wirksam wäre.

Die räumliche Wärmeentwicklung $-(\omega)$ setzt sich, wie die Rechnung zeigt, zusammen aus dem der Joule-Wärme entsprechenden Anteil

$$(119) \qquad -(\omega_1) = j_x(X) + j_y(Y) + j_z(Z)$$

und der Thomson-Wärme

$$(120)\quad \begin{aligned} -(\omega_2) &= \frac{\partial j_x(\vartheta\Theta' - \Theta)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(\vartheta\Theta' - \Theta)}{\partial y} + \frac{\partial j_z(\vartheta\Theta' - \Theta)}{\partial z} \\ &= \vartheta\left(j_x\frac{\partial\Theta'}{\partial x} + j_y\frac{\partial\Theta'}{\partial y} + j_z\frac{\partial\Theta'}{\partial z}\right), \end{aligned}$$

welche verschwindet, wenn Θ eine lineäre Funktion von ϑ ist. Die Wärmeentwicklung in der Grenze ist gegeben durch

$$(121) \qquad -(\overline{\omega}_{hk}) = -n_{hk}[P_{hk} - \vartheta(\Theta'_k - \Theta'_h)],$$

worin n_{hk} die zur Grenze normale Komponente der elektrischen Strömung bezeichnet; sie genügt direkt der Formel

$$-(\overline{\omega}_{hk}) = -n_{hk}\vartheta\frac{d\Pi_{hk}}{d\vartheta},$$

wenn P_{hk} entweder verschwindet oder aber der absoluten Temperatur proportional ist; sie genügt ihr aber auch, wenn P_{hk} von ϑ unabhängig und zugleich die ganze Wärmeentwicklung in der Grenze reversibel ist, denn in diesem Falle gibt nach dem Voltaschen Spannungsgesetz der Potentialsprung P_{hk} keinen Anteil zu der beobachtbaren elektromotorischen Kraft und ist P_{hk} wie in (121), so auch in (118) fortzulassen.

Für die erste Annahme, welche einen stetigen Übergang des Potentiales über die Grenze zwischen zwei Leitern erster Klasse verlangt, werden neuerdings wichtige Gründe geltend gemacht. Sie verlegt — wie auch die dritte Annahme — die gesamte thermoelektrische Kraft in die mit Temperaturgefälle versehenen homogenen Teile des Systems. Bei ihrer Einführung wird die Formelreihe (117) bis (121) der für lineäre Leiter spezialisierten (85) bis (88) durchaus gleichwertig; $-\Theta$ hier steht an Stelle von Φ dort. Bei von den oben aufgeführten verschiedenen P_{hk} stellen die neuen Formeln Erweiterungen der alten dar.

§ 113. Thermodynamische Theorie der Hydroketten.

Wir wenden uns nunmehr zu dem Fall, daß in dem betrachteten System Leiter zweiter Klasse enthalten sind, daß also infolge elektrischer Ströme Änderungen der chemischen Energie eintreten; dabei können wir uns auf isotrope Körper beschränken.

Geht durch eine Grenzfläche o_{hi} zwischen zwei Teilen (h) und (i) des Systems ein Strom von der Gesamtstärke I_{hi} und wirkt ebenda im gleichen Sinne eine elektromotorische Kraft P_{hi}, so ist die auf die Zeiteinheit bezogene Arbeit der äußern Kräfte nach (62) und (56) gegeben durch

$$A_{hi} = -I_{hi} P_{hi}.$$

Bezeichnet noch Ω_{hi} die pro Zeiteinheit aufgenommene Wärmemenge, so bestimmt sich die Energieänderung der Schicht durch die Formel

$$\frac{dE_{hi}}{dt} = \Omega_{hi} - I_{hi} P_{hi}. \tag{132}$$

Handelt es sich spezieller um einen Elektrolyten (i) zwischen zwei metallischen Leitern (h) und (k), also um den

einfachsten Fall einer sogenannten Hydrokette, so kommen zwei Grenzen (hi) und (ik) in Betracht; $E_{hi}+E_{ik}=E_0$ ist dann die Energie $I_{hi}=I_{ik}=I$ die Stromstärke, $P_{hi}+P_{ik}=L_0$ die elektromotorische Kraft der Zelle (hik), falls wir die Wirkung etwaiger Konzentrationsverschiedenheiten im Elektrolyten hier ignorieren. Setzen wir nach $\Omega_{hi}+\Omega_{ik}=I\Omega_0$, wo nun Ω_0 die im Falle der Stromstärke Eins den beiden Grenzschichten (hi) und (ik) zuzuführende Wärme bezeichnet, so folgt aus (132)

$$\frac{dE_0}{dt}=I(\Omega_0-L_0). \tag{133}$$

Außer der Wärmeaufnahme $I\Omega_0$ in den Grenzschichten findet nach S. 316 auch eine Wärmeaufnahme (die negative Joule-Wärme) in den homogenen Teilen (h), (i), (k) statt, die aber als mit dem Quadrat der Stromstärke proportional nach dem S. 319 Gesagten im folgenden außer Betracht bleiben, z. B. durch Verminderung der Stromstärke unmerklich gemacht werden kann.

Nehmen wir an, die Temperatur werde konstant erhalten, so ist die ganze Energieänderung chemischer Natur; man kann dieselbe also auch durch rein chemische Mittel bewirken, wobei Aufwendungen $I\Omega_1$ und IA_1 von Wärme und Arbeit erforderlich sein mögen, die der Formel

$$\frac{dE_0}{dt}=I(\Omega_1+A_1) \tag{134}$$

genügen müssen. Es gilt somit auch

$$\Omega_0-L_0=\Omega_1+A_1. \tag{135}$$

Spielt sich der ganze chemische Prozeß nur zwischen festen und flüssigen Körpern ab, so ist A_1 verschwindend klein; hier gilt somit

$$L_0=\Omega_0-\Omega_1, \tag{136}$$

d. h. die elektromotorische Kraft der Zelle ist gleich der Differenz der Wärmeaufnahmen bei den äquivalenten elektrischen und chemischen Vorgängen In den (seltenen) Fällen, wo die Stromleitung ohne Wärmeeffekt in den Grenzschichten stattfindet, wird $L_0=-\Omega_1$, die elektromotorische Kraft also gleich der Wärmetönung des chemischen Prozesses.

Um diese Formeln anzuwenden, sind die einzuführenden Einheiten zu beachten. Nach Formel (59) sind die Einheiten von Stromstärke und elektromotorischer Kraft so zu wählen, daß ihr Produkt eine Arbeit ist, d. h. die Dimension ml^2t^{-2} besitzt. So sind u. a. die absoluten elektromagnetischen Einheiten gewählt, von denen $I = 10^{-1}$ ein Ampère, L oder $P_{hk} = 10^8$ ein Volt genannt wird.

Die Massen der während der Zeiteinheit in der Zelle abgeschiedenen Ionen sind nach Faraday der hindurchgehenden Stromstärke I proportional und zwar muß $I = 96540$ Amp. d. h. $= 9{,}654.10^3$ g · cm. sec. sein, um in der Sekunde ein Grammäquivalent abzuscheiden. Der Strom Eins im absoluten Maße scheidet demgemäß $1{,}036.10^{-4}$ Grammäquivalente pro Sekunde ab. Auf dieses Quantum ist somit Ω_1 (wie auch Ω_0) in Formel (136) zu beziehen, um L_0 in absolutem Maße zu erhalten.

Eine Kombination von zwei Flüssigkeiten und zwei Metallen (h, i, j, k), bei der die Wärmeentwicklung in allen Grenzschichten und auch die elektromotorische Kraft in der Grenze (ij) vernachlässigt werden kann, ist die des Daniellschen Elementes, Zink — Zinksulfatlösung — Kupfersulfatlösung — Kupfer. Die Auflösung von 1 Äquivalent Zink resp. Kupfer in verdünnter Schwefelsäure gibt die Wärmetönung 53050 resp. 27980; zählt man als positive Stromrichtung die, welche eintritt, wenn in der Schließung eine andere elektromotorische Kraft, als die des Elementes, nicht vorhanden ist, d. h. im Element vom Zink zum Kupfer, so wird hiernach

$$L = 25070 \cdot J \cdot 1{,}036 \cdot 10^{-4},$$

wobei $J = 4{,}19.10^7$ das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet. Dies ergibt $L_0 = 1{,}09.10^8$ resp. $L_0 = 1{,}09$ Volt, in genauer Übereinstimmung mit der Erfahrung.

In diesem, wie in ähnlichen Fällen läßt sich also die elektromotorische Kraft L_0 eines Elementes aus der Wärmetönung $-\Omega_1'$ der in ihm stattfindenden chemischen Prozesse sehr einfach berechnen. Ist Ω_0 nicht zu vernachlässigen, so ist die Anwendung der Gleichung (136) nahezu ausgeschlossen, da eine direkte Beobachtung der Peltier-Wärme in einer Zersetzungszelle kaum ausführbar ist.

Kehrt sich der Vorgang in der Zelle bei Umkehrung der Stromrichtung selbst um, kann man also die Gleichungen für reversible Prozesse auf ihn anwenden, so läßt sich wenigstens eine wichtige Differentialgleichung für L_0 gewinnen.

§ 114. Benutzung des thermodynamischen Potentiales.

Um hierzu zu gelangen, knüpfen wir an die Betrachtungen aus § 111 an, durch welche ein thermodynamisches Potential ξ der Volumeneinheit eingeführt war, aus dem durch Differentiation nach seinen Argumenten j_x, j_y, j_z und ϑ die Komponenten X_0, Y_0, Z_0 der elektrischen Materienkraft und die Änderungsgeschwindigkeit η der Entropie der Volumeneinheit folgen gemäß den Formeln

$$X_0 = \frac{\partial \xi}{\partial j_x}, \quad Y_0 = \frac{\partial \xi}{\partial j_y}, \quad Z_0 = \frac{\partial \xi}{\partial j_z}, \quad \eta = -\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}.$$

Sind X_0, Y_0, Z_0 von der Strömung unabhängig, so muß

$$\xi = X_0 j_x + Y_0 j_y + Z_0 j_z = \alpha \tag{137}$$

sein, unter α die an der Volumeneinheit in der Zeiteinheit geleistete Arbeit verstanden. Für die in der Zeit- und Volumeneinheit stattfindende Wärmeaufnahme ergibt sich dann nach S. 328

$$\omega = \vartheta \eta = -\vartheta \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta} = -\vartheta \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta}, \tag{138}$$

somit für ein beliebiges Volumen

$$\Omega = -\vartheta \frac{\partial A}{\partial \vartheta}. \tag{139}$$

Wählt man für das betrachtete Volumen die Grenzschichten in der oben betrachteten Zelle und benutzt für die Arbeit A den Ausdruck $-IL_0$ von S. 333, so ergibt sich in der früheren Bezeichnung

$$\Omega = I\Omega_0 = \vartheta I \frac{\partial L_0}{\partial \vartheta}. \tag{140}$$

Die Einfügung dieses Wertes für Ω_0 in (135) liefert dann

$$\vartheta \frac{\partial L_0}{\partial \vartheta} - L_0 = \Omega_1 + A_1, \tag{141}$$

und wenn, wie zumeist, A_1 vernachlässigt werden kann[1])

$$(142) \qquad -\Omega_1 = L_0 - \vartheta \frac{\partial L_0}{\partial \vartheta}.$$

Dies ist die angekündigte Differentialgleichung für L_0; ihre Integration ist möglich, wenn $-\Omega_1$, d. h. die Wärmetönung des chemischen Vorganges in der Zelle, als Funktion der Temperatur bekannt ist. Man erhält bei Einführung einer Integrationskonstante C

$$(143) \qquad \int \frac{\Omega_1 d\vartheta}{\vartheta^2} = C + \frac{L_0}{\vartheta},$$

also im Falle, daß die Veränderlichkeit von Ω_1 ignoriert werden kann,

$$(144) \qquad -L_0 = C\vartheta + \Omega_1.$$

In jedem Falle wird die frühere Formel (136) gültig, wenn L_0 von der Temperatur unabhängig ist. —

Noch in einer andern Weise kann man das thermodynamische Potential zur Aufklärung der Vorgänge in einer Hydrokette verwenden.

Das Hindurchschieben einer Ladung e durch die Zelle von der elektromotorischen Kraft L_0 erfordert nach (66) eine Arbeit $-eL_0$. Wir können somit für die Zelle zunächst ein erstes Potential Ξ bilden, welches die Beziehungen liefert

$$\frac{\partial \Xi}{\partial e} = -L_0, \quad \frac{\partial \Xi}{\partial \vartheta} = -H,$$

unter H die Entropie der Zelle verstanden. Die Funktion $Z = \Xi + pV$, in der p den äußeren Druck, V das Volumen bezeichnet, stellt nach § 128 und 129 in Bd. I eine Art zweites Potential dar und ergibt

$$(145) \qquad \frac{\partial Z}{\partial e} = -L_0, \quad \frac{\partial Z}{\partial p} = V, \quad \frac{\partial Z}{\partial \vartheta} = -H;$$

zugleich definiert

$$(146) \qquad \vartheta dH = \Gamma d\vartheta$$

die allgemeine Wärmekapazität der Zelle, und ist

[1]) Helmholtz, Berl. Ber. 1882, S. 22.

$$(147) \qquad \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta} = \Gamma_{pe}$$

die spezielle Kapazität bei konstantem Druck und bei fehlendem Strom, d. h. fehlender elektrischer Verschiebung, die, weil chemisch wirksam, die Kapazität der Zelle beeinflußt.

Aus den Gleichungen (145) folgt nun durch Elimination von Z

$$(148) \qquad \frac{\partial L_0}{\partial p} = -\frac{\partial V}{\partial e}, \quad \frac{\partial L_0}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial H}{\partial e}$$

und aus der letzten Formel durch Differentiation nach ϑ und Benutzung von (147)

$$(149) \qquad \vartheta \frac{\partial^2 L_0}{\partial \vartheta^2} = \frac{\partial \Gamma_{pe}}{\partial e}.$$

Nach der ersten Formel (148) nimmt die elektromotorische Kraft der Zelle mit wachsendem äußern Druck zu oder ab, je nachdem bei hindurchgehendem (positivem) Strom infolge der chemischen Umsetzungen das Volumen der Zelle ab- oder zunimmt. Nach (149) ist das Vorzeichen von $\partial^2 L_0/\partial \vartheta^2$ positiv, wenn durch den positiven Strom die Wärmekapazität der Zelle zunimmt, und umgekehrt. Die wie (149) abzuleitende Gleichung

$$\vartheta \frac{\partial^2 V}{\partial \vartheta^2} = -\frac{\partial \Gamma_{pe}}{\partial p}$$

ist mit der Formel (38^2) von S. 214, Bd. I. äquivalent und spricht keine elektrothermische Beziehung aus.

III. Kapitel (Anhang).

Thermodynamik der Wärmestrahlung.

§ 115. Hilfssätze der Elektrodynamik.

Daß Wärmestrahlung von Lichtstrahlung nicht wesentlich verschieden ist und nur deshalb ehedem getrennt dargestellt wurde, weil die Beobachtung der thermischen und der optischen Wirkungen verschiedene Hilfsmittel beansprucht, ist bekannt. In jedem Falle handelt es sich um die Fortpflanzung eines Schwingungsvorganges, den man früher als einen mechanischen ansah, neuerdings als von elektromagnetischer Natur erkannt hat. Von den Schwingungen verschiedener Periode wirkt ein gewisses Bereich auf unser Auge; die hier unwirksamen Schwingungen sind durch ihre thermischen und chemischen Effekte nachweisbar.

Die Theorie der Wärmestrahlung ist also zunächst ebenso ein Teilgebiet der Elektrodynamik, wie diejenige der Lichtstrahlung, und liegt demgemäß außerhalb des Bereiches dieser Darstellung. Indessen gibt es einzelne Probleme der Strahlung, die einerseits der Anwendung der Elektrodynamik große Schwierigkeiten entgegensetzen und bei denen es sich andererseits gar nicht um den Mechanismus des Vorganges, sondern nur allein um die mit ihm verbundenen Energiebewegungen handelt, und hier können thermodynamische Betrachtungen mit großem Erfolg einsetzen. Über diese Probleme soll hier in Kürze berichtet werden.[1])

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der bez. Untersuchungen nach theoretischer und experimenteller Seite findet sich in den Rapports du Congrès de Physique 1900, T. II, wo die Aufsätze von Wien, Lummer und Pringsheim in Frage kommen.

Von den allgemeinen Sätzen der Elektrodynamik, die bei unserer Darstellung benutzt werden, rangiert in erster Reihe ein Ausdruck für die Energie in einem elektrischen Felde, das im einfachsten Falle nur von geladenen Leitern in einem unendlichen homogenen, isotropen Dielektrikum herrührt. Durch Umformung des Ausdruckes (12), in ein Raumintegral, die hier nicht ausgeführt werden soll, ergibt sich, daß man jeder Volumeneinheit eines isotropen Körpers einen Anteil an der Gesamtenergie in dem Betrage

150) $$\varepsilon'_e = DK^2/8\pi$$

beilegen kann, wobei K die elektrische Feldstärke, D die Dielektrizitätskonstante des Medium darstellt. Es ist gestattet, dies Resultat auf ein magnetisches Feld von der Stärke R zu übertragen, dessen Volumeneinheit hiernach eine magnetische Energie

(151) $$\varepsilon'_m = MR^2/8\pi$$

besitzen würde. Hierin bezeichnet M die der Dielektrizitätskonstante entsprechende sogenannte magnetische Permeabilität.

Wirken beide Ursachen zusammen, so ergibt sich für die spezifische elektromagnetische Energie der Ausdruck

(152) $$\varepsilon'_{em} = \varepsilon' = (DK^2 + MR^2)/8\pi.$$

Als zweiten Satz führen wir an, daß man die Wechselwirkungen zwischen elektrisierten Körpern auf Spannungen in dem sie umgebenden Dielektrikum zurückführen kann, derart, daß das Dielektrikum sich in der Richtung der Kraftlinien mit einer auf die Flächeneinheit reduzierten Kraft $DK^2/8\pi$ zusammenzuziehen, in den dazu senkrechten Richtungen mit der gleichen Kraft auszudehnen sucht.

Sind X, Y, Z die Komponenten der elektrischen Feldstärke K nach einem beliebigen Koordinatensystem, so sind nach dem Vorstehenden in der Bezeichnung von Bd. I, § 115 die normalen elektrischen Druckkomponenten nach demselben System

(153) $$\left\{\begin{array}{l} X_x = \dfrac{D}{8\pi}(Y^2 + Z^2 - X^2), \ldots \\ \text{die tangentialen} \\ Y_z = Z_y = \dfrac{D}{4\pi} YZ, \ldots \end{array}\right.$$

Gleiches nehmen wir von einem magnetischen Felde an und erhalten für die zu $X_x \ldots$ analogen Drucke $A_x, \ldots$ in den magnetischen Feldkomponenten A, B, C die Formeln

$$(154) \begin{cases} A_x = \frac{M}{8\pi}(B^2 + C^2 - A^2), \ldots \\ B_z = C_y = \frac{M}{4\pi} B C, \ldots \end{cases}$$

Wirken beide Ursachen zusammen, so sind die resultierenden Druckkomponenten

$$(155) \begin{cases} \Xi_x = \frac{1}{8\pi}[D(Y^2 + Z^2 - X^2) + M(B^2 + C^2 - A^2)], \ldots \\ H_z = Z_y = \frac{1}{4\pi}(DYZ + MBC), \ldots \end{cases}$$

Im leeren Raum ist $D = 1$, $M = 1$, die vorstehenden Formeln besitzen hier also eine etwas einfachere Gestalt.

Als dritten Satz erwähnen wir, daß in einem (isotropen) Dielektrikum erregte elektromagnetische Störungen sich in ähnlicher Weise fortpflanzen, wie elastische Störungen in einem elastischen (isotropen) Medium. Geschieht diese Fortpflanzung in ebenen Wellen innerhalb deren die Amplitude nicht merklich variiert, so sind die Produkte der elektrischen und der magnetischen Feldstärken K und R in $\sqrt{D}$ und in $\sqrt{M}$ in jedem Moment einander gleich, und es stehen K und R normal zueinander und zur Wellennormale.

Die Fortpflanzung elektromagnetischer Störungen ist mit einem Transport von Energie verbunden; geschieht die erstere in ebenen Wellen der genannten Art, so stellt sich der letztere als eine Energieströmung parallel der Fortpflanzungsrichtung dar, deren Größe gegeben ist durch das Produkt aus der Energiedichte ε' in die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störung, die (nach dem Eingang dieses Paragraphen) diejenige des Lichtes ist.

§ 116. Definitionen.

Pflanzen sich in einem Raum periodische elektromagnetische Wellen fort, so variieren sowohl die Energien, als die Drucke zeitlich; in diesem Falle wollen wir weiterhin

mit den zeitlich konstanten arithmetischen Mittelwerten dieser Größen und somit auch mit den Mitteln der in den Formeln (150) bis (155) auftretenden Produkte und Quadrate von Feldkomponenten rechnen. Die Schwingung hat in diesem Falle nach mancher Hinsicht dieselben Eigenschaften, die einen den betreffenden Raum erfüllenden, etwa elastischen Körper mechanisch charakterisieren. Für jeden Punkt läßt sich ein System von Spannungskomponenten angeben, denen ein gewisser Wert der spezifischen Energie entspricht. Es ist die Frage, ob man die Analogie vervollständigen kann, indem man dem durchstrahlten Raum auch eine Temperatur beilegt.

Zum Zwecke ihrer Beantwortung betrachten wir zunächst speziell einen ringsum von gleichtemperierten Wänden umgebenen Raum, der durch die Wirkung dieser Wände mit einer Strahlung erfüllt ist. Die Form des Hohlraumes bleibt dabei vollkommen willkürlich; gleiches gilt in bezug auf die Natur der Wände, zu denen natürlich auch in den Hohlraum gebrachte Körper zu rechnen sind, bis auf die eine Einschränkung, daß die Substanz der Wände durch eine Wärmeabgabe (oder -aufnahme) keine Änderungen erfährt, die nicht durch die gleiche Wärmeaufnahme (oder -abgabe) rückgängig gemacht werden kann. Hierdurch sind also z. B. die Fälle, wo in den Wänden eine Wärmeentwicklung durch einen irreversibeln chemischen Prozeß stattfindet, ausgeschlossen. Man drückt diese Annahme kurz aus als die Beschränkung auf reine Temperaturstrahlung.

Der beschriebene Fall ist für uns besonders wichtig, da bei ihm, wenn eine Energieabgabe der Wände nach außen verhindert ist, in dem umschlossenen Raum ein stationärer Zustand eintreten muß, bei dem die (mittleren) Energien und Drucke sich zeitlich nicht ändern. In der Tat kann durch Strahlung zwischen ursprünglich gleich temperierten Körpern in der eingeführten Beschränkung keine Temperaturdifferenz entstehen, denn eine solche ließe sich nach Bd. I, § 72 zu einer Arbeitsleistung benutzen, und diese Arbeit wäre in letzter Instanz aus einem Körpersystem von konstanter Temperatur gewonnen, was einen Widerspruch mit dem in Bd. I, § 89 erörterten Thomsonschen Prinzip ergäbe.

Es muß also jeder Teil der rings gleichtemperierten Wände andauernd ebensoviel Energie aussenden, als aufnehmen.

Ein solcher stationärer Zustand entspricht demgemäß einem Gleichgewicht innerhalb der Strahlung und man wird in diesem Falle dem durchstrahlten Raum die Temperatur der strahlenden Wände beilegen dürfen. —

Die in dem betrachteten Raum stattfindenden Strahlungen bestehen aus mehreren Teilen. Einmal wirkt jedes Flächenelement der Wand als Energiequelle, und wir nehmen an, daß seine Energieausgabe nur allein von seinem Zustand, d. h. von der Substanz und von der Temperatur, wie von der Oberflächenbeschaffenheit des die Wand bildenden Körpers abhängt. Sodann findet an jedem Flächenelement eine Reflexion und eine Brechung auffallender Strahlen statt, und die reflektierten Strahlen mischen sich den emittierten bei, — genauer gesagt: wegen der linearen Form der elektromagnetischen Gleichungen superponieren sich verschiedene fortgepflanzte Schwingungen ohne sich gegenseitig zu stören.

In bezug auf die Eigenschaften der Emission und Absorption sind einige Grenzfälle von großer Bedeutung.

Ein vollkommen spiegelnder Körper, der also von auffallender Energie nichts absorbiert, kann nicht emittieren. Denn führen wir ihn in den oben betrachteten Hohlraum gleichtemperiert mit dessen Wänden ein, so würde er sich bei von Null verschiedener Emission abkühlen, was wiederum dem Thomsonschen Prinzip widerspricht. Gleiches muß von einem vollkommen durchsichtigen Körper gelten.

Ein System, das ringsum von einer vollkommen spiegelnden Wand umschlossen wird, ist gegen Ein- und Ausstrahlung von Wärme absolut geschützt.

Ein vollkommen absorbierender Körper, der Strahlung weder hindurchläßt noch reflektiert, — auch wohl absolut schwarz genannt — muß dagegen emittieren, da er sonst, in unsern Hohlraum bei mit dessen Wänden gleicher Anfangstemperatur eingeführt, sich erwärmen würde, was gleichfalls mit dem Thomsonschen Prinzip nicht vereinbar wäre.

Was die Realisierung dieser Grenzfälle angeht, so ist sie im allgemeinen nur mit einer gewissen Annäherung mög-

lich. Polierte Metalle, insbesondere Silber, reflektieren fast alle Schwingungsarten (Farben) so stark, daß der gedankliche Übergang zu vollkommener Reflexion als unbedingt zulässig erscheint. Der leere Raum ist wahrscheinlich streng, Gase sind nahezu vollkommen durchsichtig; feste und flüssige Körper, die im sichtbaren Spektrum durchsichtig erscheinen, besitzen dagegen im Ultrarot und Ultraviolett Absorptionen, auf denen ihre Dispersion beruht. Die Annahme absolut durchsichtiger Körper, die Dispersion besitzen, ist daher nicht unbedenklich.

Körper von sehr geringem Reflexions- und Durchlaßvermögen sind bekannt; z. B. gehört Ruß und Platinmoor hierher. Der Grenzübergang zu absoluter Absorption erscheint sonach zulässig. Bei der großen prinzipiellen Bedeutung, die absolut schwarze Körper für die Theorie besitzen, war es aber wünschenswert, die Realisierung vollkommener Absorption noch weiter zu treiben. Man ist dazu gelangt[1]) durch Benutzung von Hohlräumen mit rings gleich temperierten Wänden, die durch eine kleine Öffnung mit dem Außenraum kommunizieren. Ist der Hohlraum von absorbierenden Wänden umgeben und derartig unregelmäßig gestaltet, daß kein endlicher Betrag einer durch die Öffnung einfallenden Strahlung nach einer endlichen Anzahl regelmäßiger Reflexionen wieder austritt, so ist die Absorption des einfallenden Lichtes im Hohlraum vollständig: die Öffnung kann also als absolut schwarz gelten.

§ 117. Die schwarze Hohlraumstrahlung.

Wir knüpfen unsere Betrachtungen an die Strahlung an, die innerhalb eines Raumes von der oben geschilderten Art stattfindet, der also ringsum von gleich temperierten Wänden begrenzt ist. Die Wände können aus ganz beliebiger Substanz bestehen, nur darf, damit eine Strahlung entstehe, nicht die ganze Wand absolut spiegeln, wenn auch ein beliebig großer Teil derselben. (S. Fig. 41 auf S. 345).

Bringen wir in den Raum eine unendlich kleine beiderseitig vollkommen spiegelnde Platte in beliebiger Position, so wird durch dieselbe ein ursprünglich von α nach β gehen-

[1]) Wien und Lummer, Wied. Ann. Bd. 56, S. 453, 1895.

des Strahlenbündel nach δ, ein ursprünglich von γ nach δ gehendes nach β geleitet. Trotzdem besteht nach wie vor Strahlungsgleichgewicht, insbesondere empfangen β und δ ursprünglich und jetzt die gleichen Energiemengen. Da man durch derartige Spiegelungen ganz beliebige Stellen α und γ und beliebige Richtungen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ in Beziehung setzen kann, so muß die Gesamtstrahlung in dem betrachteten Raume von dem Ort und von der Richtung unabhängig sein.

Ersetzt man die spiegelnde Platte durch ein gleichfalls vollkommen spiegelndes Beugungsgitter, so vereinigt dies in δ Strahlen verschiedener Periode, d. h. verschiedener Farbe, die von ganz verschiedenen Stellen α, α', α''... der Wand ausgehen. Der vorige Schluß führt jetzt dahin, daß auch die den einzelnen Schwingungszahlen entsprechenden Strahlen von Ort und Richtung unabhängig sind. Gleiches läßt sich, da die von einem total reflektierenden Beugungsgitter in verschiedenen Richtungen ausgehenden Strahlen verschieden polarisiert sind, in bezug aut die Strahlung einzelner beliebig gerichteter Schwingungskomponenten nachweisen.[1])

Ist kein Richtungssinn vorhanden, wie auch die Form des Hohlraumes und die Natur der Wände beschaffen sei, so kann die Strahlung an jeder Stelle auch nicht von diesen Umständen abhängig sein: sie ist sonach nur eine Funktion der Temperatur der Wände, also des Hohlraumes. Man bezeichnet diese Strahlung als schwarze Hohlraumstrahlung.

Besitzt die Strahlung keinerlei Vorzugsrichtung, so müssen sich auch an jeder Stelle die Komponenten der schwingenden elektrischen und magnetischen Kraft nach allen Richtungen während merklicher Zeit im Mittel gleich verhalten, also insbesondere gleiche arithmetische Mittelwerte ihrer absoluten Größen ergeben, während ihre Schwingungsphasen unabhängig voneinander wechseln können.

Hieraus folgt, wenn wir die Mittelwerte durch einen über das betreffende Symbol gesetzten Strich bezeichnen,

---

[1]) Eine ähnliche Schlußweise, die eine anisotrope, absorbierende Kugel benutzt, bei Pringsheim, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. Bd. 3, S. 81, 1901.

$$\overline{X^2} = \overline{Y^2} = \overline{Z^2} = \tfrac{1}{3}\overline{K^2}, \quad \overline{A^2} = \overline{B^2} = \overline{C^2} = \tfrac{1}{3}\overline{R^2},$$
$$\overline{YZ} = \overline{ZX} = \overline{XY} = 0, \quad \overline{BC} = \overline{CA} = \overline{AB} = 0.$$

Führt man diese Beziehungen in die Ausdrücke (153) für die Druckkomponenten ein und zieht den Ausdruck (152) für die spezifische Energie ε' heran, so ergibt sich bei Einführung einer neuen Bezeichnung p

$$\overline{\Xi}_x = \overline{H}_y = \overline{Z}_z = \overline{p} = \tfrac{1}{3}\overline{\varepsilon}', \quad \overline{H}_z = \overline{Z}_x = \overline{\Xi}_y = 0;$$

d. h. der mittlere Druck der schwarzen Hohlraumstrahlung wirkt normal gegen jedes Flächenelement mit der von seiner Orientierung und Lage unabhängigen Stärke $\overline{p} = \tfrac{1}{3}\overline{\varepsilon}'$; er ist somit dem dritten Teil der mittleren Strahlungsenergie der Volumeneinheit gleich.

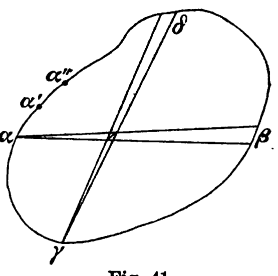


Fig. 41.

Es sind hierdurch sowohl Druck als Temperatur für die Strahlung in dem Hohlraum völlig definiert. Kann man noch annehmen, daß die Veränderungen der Strahlung durch Wärme- und Arbeitszufuhr reversibel sind, so ist erwiesen, daß man auf sie die bezüglichen Grundgleichungen der Thermodynamik anwenden darf.[1])

In diesem Falle wird für die Gesamtstrahlung des Hohlraumes ein (erstes) thermodynamisches Potential Ξ existieren, aus dem Druck, Entropie und Energie nach den Gleichungen (22) und (27) auf S. 8 folgen zu

$$p = -\frac{\partial \Xi}{\partial V}, \quad H = -\frac{\partial \Xi}{\partial \vartheta}, \quad E = \Xi - \vartheta \frac{\partial \Xi}{\partial \vartheta}. \tag{157}$$

Hierbei sind, wie auch weiterhin geschehen soll, die auf die Mittelwerte hinweisenden Striche der Einfachheit halber fortgelassen.

Da die Strahlung den Raum homogen erfüllt, so kann man wie früher

$$\Xi = \xi' V, \quad H = \eta' V, \quad E = \varepsilon' V \tag{158}$$

[1]) Bartoli, Sopra i movimenti usf. Florenz 1876; Boltzmann, Wied. Ann. Bd. 22, S. 31 u. 291, 1884.

setzen, dabei ist

$$\frac{\partial \xi'}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial \eta'}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon'}{\partial V} = 0, \tag{159}$$

da der Strahlungszustand von dem Volumen unabhängig ist. Es wird deshalb nach (157)

$$p = -\xi', \quad \varepsilon' = \xi' - \vartheta \frac{d\xi'}{d\vartheta}$$

und, da $3p = \varepsilon'$ ist, auch

$$4\xi' = \vartheta \frac{d\xi'}{d\vartheta} \quad \text{also} \quad \xi' = -\tfrac{1}{3} k \vartheta^4, \tag{160}$$

wobei k eine Konstante bezeichnet. Für ε' und η' ergibt sich dann

$$\varepsilon' = k\vartheta^4, \quad \eta' = \tfrac{4}{3} k \vartheta^3, \tag{161}$$

d. h. die Energie der Volumeneinheit des gleichmäßig durchstrahlten Hohlraumes ist der vierten, die Entropie der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional. —

Ein ringsum von vollkommen spiegelnden Wänden, die selbst nicht strahlen, umgebener Hohlraum — dergleichen oben ausdrücklich ausgeschlossen war — kann mit Strahlung erfüllt werden, indem man ihn (etwa durch Zurückziehen eines Schiebers) für kurze Zeit mit einem zweiten Hohlraum in Verbindung setzt, der rings von gleichtemperierten strahlenden Wänden eingeschlossen ist. Eine Strahlung in einem solchen Raum entspricht einem von adiathermanen Wänden eingeschlossenen Gase. Läßt man die Strahlung sich ohne Arbeitsleistung dilatieren, etwa indem man durch Öffnen eines Schiebers die Verbindung mit einem zweiten von vollkommenen Spiegeln begrenzten Raum herstellt, so bleibt die Gesamtenergie $E = \varepsilon' V$ konstant; läßt man die Ausdehnung gegen einen dem inneren gleichen Außendruck p stattfinden, so gilt Analoges für die Gesamtentropie $H = \eta' V$; im ersten Falle variiert die Temperatur proportional mit der vierten, im zweiten Falle proportional mit der dritten Wurzel aus dem reziproken Volumen.

§ 118. Einfarbige Strahlungen.

Alle Strahlungen fester, wie flüssiger und gasförmiger Körper sind zusammengesetzte, d. h. sie lassen sich durch geeignete Hilfsmittel, wie Prismen oder Beugungsgitter in Scharen von Einzelstrahlungen von verschiedener Periode oder Wellenlänge zerlegen, und man darf nach der lineären Form der Differentialgleichungen der Elektrodynamik annehmen, daß diese Teilstrahlungen schon ursprünglich nebeneinander bestanden.

Endliche Amplituden von Schwingungen einzelner Wellenlängen kommen erfahrungsgemäß nicht vor; solche werden stets nur von Schwingungssystemen geliefert, die ein endliches Bereich von Wellenlängen umfassen. Bei hinreichend kleinen Bereichen $D\lambda$ (unter D ein Differentialzeichen von unten näher zu bezeichnender Natur verstanden) kann man die ihnen entsprechenden Feldkomponenten zu $D\lambda$ proportional setzen, sie also resp.

$$X_\lambda D\lambda, \ldots \quad A_\lambda D\lambda, \ldots$$

schreiben, wobei nun die $X_\lambda, \ldots A_\lambda, \ldots$ Funktionen von λ sind und gilt

$$(162) \qquad X = \overset{\infty}{\underset{0}{\mathrm{S}}} X_\lambda D\lambda, \ldots \quad A = \overset{\infty}{\underset{0}{\mathrm{S}}} A_\lambda D\lambda, \ldots$$

Die Wahl der Inkremente $D\lambda$ ist zunächst willkürlich. Wir wollen indessen des Folgenden wegen eine bestimmte Festsetzung treffen.

Nach Erfahrung sind die Schwingungen verschiedener Periode in den Licht- resp. Wärmequellen bis zu einem gewissen Grade inkohärent, d. h. sie ändern sehr oft in jeder merklichen Zeit unabhängig voneinander ihre Schwingungsphase; nur die einander unmittelbar benachbarten sind kohärent, und man kann das Bereich dieser Kohärenz etwa mit der Breite der feinsten Linien in den Spektren glühender Dämpfe vergleichbar denken. Wir wollen das Inkrement $D\lambda$ mit diesem Kohärenzbereich identifizieren, derart, daß hiernach je zwei $X_\lambda, \ldots$ und $X_{\lambda'}, \ldots$ welche verschiedenen Bereichen angehören, in merklichen Zeiten sehr häufig ihre Phasen wechseln, also für das Produkt $X_\lambda \cdot X_{\lambda'}$ den Mittelwert Null ergeben.

Hieraus ergibt sich, daß in den Mittelwerten der Quadrate der Feldkomponenten $X, \ldots$ nur die quadratischen Glieder übrig bleiben, z. B. also ist

$$\overline{X^2} = \mathrm{S}_0^\infty \overline{X_\lambda^2} (D\lambda)^2; \tag{163}$$

dabei bezeichnet der übergesetzte Strich wieder den zeitlichen Mittelwert der betreffenden Funktion. Aus (163) ergibt sich dann in Verbindung mit den Definitionen (152) und (155) sogleich

$$\varepsilon' = \mathrm{S}\varepsilon_\lambda (D\lambda)^2, \quad p = \mathrm{S} p_\lambda (D\lambda)^2, \tag{164}$$

wobei

$$\varepsilon_\lambda = 3 p_\lambda, \tag{165}$$

und es folgt weiter

$$\eta' = \mathrm{S}\eta_\lambda (D\lambda)^2. \tag{166}$$

Alle Summen S sind von $\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$ zu nehmen.

Diese Zerlegung besitzt eine tiefere als formale Bedeutung insbesondere deshalb, weil man die den verschiedenen $(D\lambda)$, d. h. den verschiedenen Farben entsprechenden Schwingungsarten, wie schon oben erwähnt, wirklich isolieren kann. Läßt man eine dieser Teilstrahlungen durch eine Öffnung in einen rings von Spiegeln begrenzten Hohlraum eintreten und schließt die Öffnung nach angemessener Zeit durch einen vollständig spiegelnden Schieber, so wird in dem Raum (bei geeignet unregelmäßiger Form) gleichmäßig und konstant eine Energie ε_λ und ein Druck p_λ enthalten sein.

Aber dieser Gleichgewichtszustand ist kein stabiler, sondern in ähnlichem Sinne metastabil, wie nach § 5 das Gleichgewicht einer Phase außerhalb ihres eigentlichen Bereiches; zwar tritt hier die Labilität nicht bei Hinzufügung einer anders gefärbten Strahlung hervor, aber einerseits dann, wenn auch nur ein Flächenelement der Wand nicht spiegelt, andererseits dann, wenn die Wand nicht absolut ruht, sondern irgend welche Bewegungen ausführt, etwa an der Bewegung der Erde im Weltenraum teilnimmt. Im ersten Falle entsteht nach § 117 direkt die „schwarze" Hohlraumstrahlung; im zweiten wird die Periode derjenigen Strahlen, denen die Wand sich entgegenbewegt, herab-, die Periode der Strahlen, vor denen die Wand zurückweicht, heraufgesetzt,

wie das eine Überlegung zeigt, welche der bekannten Beweisführung des Dopplerschen Prinzipes analog ist, und es wird schließlich, wie später zu zeigen, gleichfalls die schwarze Hohlraumstrahlung eintreten.

Diese Tatsachen bedingen einen sehr merkwürdigen Parallelismus zwischen einer Strahlung, die in einem rings von Spiegeln begrenzten Hohlraum eingeschlossen ist, und einem System miteinander reagierender Gase, etwa den Teilkomponenten eines mehrfach dissoziierten Gases, das ein Volumen erfüllt. Auch in dem letzteren Fall wird die Energie und der Druck des Gemisches durch die Summe der Teilenergien und der Teildrucke dargestellt; die einzelne Teilkomponente ist gelegentlich metastabil und bei gegebenen äußeren Umständen besitzt im allgemeinen nur ein Verhältnis zwischen den Massen der Teilkomponenten Stabilität.

Es liegt nahe, das dem Dissoziationsgrad entsprechende Mischungsverhältnis der verschiedenen einfarbigen Strahlungen mit Hilfe einer der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen bestimmen zu wollen, wie dies in § 88 u. f. bei dem Gase ausgeführt ist. Bisher scheinen aber die Mittel zur Durchführung eines solchen Gedankens zu fehlen; über die Abhängigkeit der Funktionen ε_λ, η_λ, $D\lambda$ von λ und ϑ ist z. B. a priori nichts zu sagen.

§ 119. Adiabatische Dilatation der schwarzen Hohlraumstrahlung.

Ist nun auch das vollständige Gesetz des Strahlungsgleichgewichtes aus rein thermodynamischen Prinzipien bisher nicht abzuleiten, so kann man mit diesen Hilfsmitteln doch immerhin, wie W. Wien[1]) zuerst gezeigt hat, eine sehr merkwürdige und wichtige spezielle Eigenschaft desselben gewinnen.

Um zu dem Wienschen Satz zu gelangen, betrachten wir einen Hohlraum H, der von beliebigen gleichtemperierten Wänden umschlossen ist und durch einen Schieber s mit einer Hohlkugel K mit vollkommen spiegelnder Wand in Verbindung gebracht werden kann. (Fig. 42 auf S. 351). Ursprünglich sei der Schieber offen, der ganze Raum $H+K$ ist dann

[1]) W. Wien, Wied. Ann. Bd. 52, S. 132, 1894.

mit der der ursprünglichen Temperatur ϑ_1 entsprechenden schwarzen Strahlung erfüllt.

Nunmehr werde der Schieber geschlossen und die Kugel gleichförmig aber äußerst langsam deformiert, so daß ihr Radius um dr, sagen wir von r_1 auf r_2 zunimmt. Dabei wird die Arbeit $4\pi r^2 p dr$ gewonnen, zugleich ändert sich die Temperatur von ϑ_1 auf ϑ_2, und jeder einfarbige Anteil an der Strahlung ändert seine Wellenlänge, da die Wand vor den Strahlen zurückweicht. Es entsteht somit eine neue Strahlung von anderer Temperatur und von anderer Farbenmischung.

Aber diese neue Strahlung muß mit der schwarzen Hohlraumstrahlung für die Temperatur ϑ_2 identisch sein. Denn wird der Hohlraum H auf die Temperatur ϑ_2 gebracht und dann der Schieber s geöffnet, so muß zwischen beiden Räumen Strahlungsgleichgewicht herrschen. Wäre nämlich z. B. die Strahlung einer Wellenlänge λ' in K stärker als in H, so könnte man einen in H enthaltenen Körper von der Temperatur ϑ_2 mit Hilfe der geeignet isolierten Strahlung von der Wellenlänge λ' aus K über die Temperatur ϑ_2 erwärmen, was einen Widerspruch mit dem Thomsonschen Prinzip (Bd. I, § 89) involvieren würde.

Ist aber die Strahlung in K auch nach der Deformation der Kugel die schwarze Hohlraumstrahlung, so läßt sich die Temperaturänderung infolge der adiabatischen Dilatation nach § 117 bestimmen; es muß nämlich, falls V das Volumen von K bezeichnet, $V\vartheta^3$ konstant bleiben, d. h.

$$r_1 \vartheta_1 = r_2 \vartheta_2 \tag{167}$$

sein.

Was die Änderung der Wellenlänge irgend eines einfarbigen Anteiles angeht, so wird eine Anzahl a von Wellen, die auf einem Strahl von der Länge v liegt, also auf eine ruhende Wand in der Zeiteinheit auftrifft, eine Stelle auf einer mit der gegen v kleinen Geschwindigkeit u zurückweichenden Wand in der Zeit $1 + \frac{u \cos\alpha}{v}$ erreichen, falls α den Einfallswinkel bezeichnet. Diese Wellen werden dann auf dem reflektierten Strahl eine Strecke $v + 2u\cos\alpha$ in Anspruch nehmen, d. h. es wird gelten

(168) $$\lambda' = \lambda_1 \left(1 + \frac{2u\cos\alpha}{v}\right).$$

Nun ist der Weg s, den ein Strahl vom Inzidenzwinkel α zwischen zwei Reflexionen an der Kugel zurücklegt, gleich $2r\cos\alpha$ — wobei die unendlich kleine Änderung von r vernachlässigt ist. Die Anzahl n der Reflexionen innerhalb dt ist hiernach

$$n = \frac{v\,dt}{2r\cos\alpha},$$

also wegen $dr/dt = u$

(169) $$n = \frac{v\,dr}{2ru\cos\alpha};$$

die sie begleitende Änderung der Wellenlänge ist somit bestimmt durch

$$\lambda_2 = \lambda_1 \left(1 + \frac{2u\cos\alpha}{v}\right)^n,$$

oder falls man $v/2u\cos\alpha = m$ setzt, durch

(170) $$\lambda_2 = \lambda_1 \left[\left(1 + \frac{1}{m}\right)^m\right]^{dr/r}.$$

Fig. 42.

Im Grenzfall $m = \infty$ ergibt dies

$$\lambda_2 = \lambda_1 e^{dr/r} = \lambda_1 \left(1 + \frac{dr}{r}\right),$$

also wegen $r_2 = r_1 + dr$

(171) $$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{r_2}{r_1}.$$

Findet die Vergrößerung der Kugel mit unendlich kleiner Geschwindigkeit statt, so erleidet die Wellenlänge jedes einfarbigen Anteiles an der Strahlung dieselbe Änderung wie der Kugelradius.

Die Kombination von (167) und (171) liefert ferner

(172) $$\vartheta_1/\vartheta_2 = \lambda_2/\lambda_1,$$

d. h., unter denselben Umständen ist das Verhältnis der Wellenlängen eines einfarbigen Strahlungsanteiles das Reziproke desjenigen der bezüglichen Temperaturen.

§ 120. Das W. Wiensche Verschiebungsgesetz.

Um nun aus den erhaltenen Gesetzen eine Aussage über das Mischungsverhältnis der einfarbigen Strahlen in der schwarzen Hohlraumstrahlung zu gewinnen, betrachten wir die Änderung der Energie des einzelnen Anteiles bei dem oben geschilderten adiabatischen Vorgang. Nach der Energiegleichung und der Definition der Arbeit haben wir sogleich, falls wieder V das Volumen der Kugel K bezeichnet

$$\delta[\varepsilon_\lambda V(D\lambda)^2] = -p_\lambda (D\lambda)^2 \delta V,$$

oder wegen $V = 4\pi r^3/3$ und $3p_\lambda = \varepsilon_\lambda$ bei Einführung der Abkürzung

$$\varepsilon_\lambda V(D\lambda)^2 = E_\lambda$$

auch

$$-E_\lambda \frac{\delta r}{r} = \delta E_\lambda . \tag{173}$$

Nun ist nach (167) $\delta(r\vartheta) = 0$, oder $\delta\vartheta/\vartheta = -\delta r/r$; somit liefert obiges sogleich

$$\delta(E_\lambda/\vartheta) = 0 . \tag{174}$$

Die Berücksichtigung des Wertes von V und der Beziehung (167) ergibt weiter

$$\delta\left[\frac{\varepsilon_\lambda}{\vartheta^4}(D\lambda)^2\right] = 0,$$

oder, da wegen (172) $\delta(\vartheta\lambda) = 0$ und somit $\delta(\vartheta D\lambda) = 0$ ist, auch

$$\delta(\varepsilon_\lambda/\vartheta^6) = 0 . \tag{175}$$

Nun hängt aber ε_λ von ϑ und von λ ab, und bei der durch δ angedeuteten Veränderung variieren beide Argumente; sonach folgt, daß $\varepsilon_\lambda/\vartheta^6$ diese Argumente nur in der bei der Variation konstanten Verbindung $\vartheta \cdot \lambda$ enthalten kann, d. h. daß gelten muß

$$\varepsilon_\lambda = \vartheta^6 f(\lambda \cdot \vartheta) . \tag{176}$$

Für den Energieanteil der einfarbigen kohärenten Strahlung ergibt sich hieraus

$$\varepsilon_\lambda (D\lambda)^2 = \vartheta^4 f(\lambda \cdot \vartheta)\,[D(\lambda \cdot \vartheta)]^2 = \vartheta^4 F(\lambda \cdot \vartheta) ; \tag{177}$$

er unterscheidet sich also nur durch den Faktor ϑ^4 von einer

Funktion des Produktes $\lambda\vartheta$. Nach ihrer Definition (162) haben demgemäß die der einfarbigen kohärenten Strahlung entsprechenden Anteile an den Feldkomponenten, nämlich $X_\lambda D\lambda, \ldots$ die Form $\vartheta^2 G(\lambda \cdot \vartheta)$. Daß diese Resultate mit der Formel (161[1]) für die gesamte Energie ε' der schwarzen Hohlraumstrahlung im Einklang sind, ist ohne weiteres erkennbar. —

Wir haben im vorstehenden diese Energie in der Weise in einfarbige Anteile zerlegt, wie dies dem wirklichen S. 347 geschilderten Vorgang entspricht. Gemeinhin benutzt man aber eine Darstellung, die rein analytisch ist, dafür indessen andere Vorteile bietet und zu der wir demgemäß jetzt übergehen.

In dem Ausdruck

$$\varepsilon' = \mathop{\mathrm{S}}_0^\infty \varepsilon_\lambda (D\lambda)^2$$

stellt $(D\lambda)^2$ die Fläche eines Quadrates über $D\lambda$, d. h. über dem der Kohärenz entsprechenden Inkrement von λ als Seite dar, und die Summe ist über alle diese Flächenelemente erstreckt, die zusammen einen schmalen Streifen längs der λ-Achse erfüllen, den man sich nach oben durch eine stetige Kurve begrenzt denken kann. Man zerlegt nun diesen Streifen durch Vertikale im beliebigen Abstand $d\lambda$ in Elemente $\Lambda d\lambda$, wobei Λ die Breite des Streifens bezeichnet, und faßt den Faktor Λ mit ε_λ in eine neue Bezeichnung ψ_λ zusammen, so daß resultiert

$$\varepsilon' = \int_0^\infty \psi_\lambda d\lambda. \tag{178}$$

ψ_λ hat dabei die Bedeutung der zwischen den Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ liegenden Energie, dividiert durch $d\lambda$; aus (177) und (172) folgt, daß gelten muß

$$\psi_\lambda = \vartheta^5 \varphi(\vartheta \cdot \lambda) = \frac{1}{\lambda^5} \Phi(\vartheta \cdot \lambda), \tag{179}$$

worin φ und Φ Funktionen nur des Produktes $\vartheta \cdot \lambda$ sind, die durch die bisherigen Entwicklungen sich nicht bestimmen lassen.

Auf eine merkwürdige Folge der Formel $\psi_\lambda = \vartheta^5 \varphi(\vartheta . \lambda)$ mag noch hingewiesen werden. Das Maximum von ψ findet sich bei der Wellenlänge λ_m, für welche

$$\frac{\partial \varphi(\vartheta \cdot \lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

ist, d. h., für welche $\vartheta \cdot \lambda_m$ einen bestimmten Wert besitzt. Dieser Wert ist für alle Temperaturen der gleiche; es variiert somit die Wellenlänge maximaler Energiedichte ψ'_λ indirekt proportional mit der absoluten Temperatur, während diese maximale Dichte selbst der fünften Potenz der absoluten Temperatur proportional ist.

Man bezeichnet diesen Satz als das Wiensche Verschiebungsgesetz.[1])

Die Gleichung (179) gestattet noch eine zweite bemerkenswerte Schreibweise. Die Wellenlänge λ ist gleich dem Quotienten aus Fortpflanzungsgeschwindigkeit v und Schwingungszahl ν; somit ist auch $d\lambda = -v d\nu/\nu^2$ und

$$\varepsilon' = \int_0^\infty \frac{1}{\lambda^5} \Phi(\vartheta \cdot \lambda)\, d\lambda = \int \left(\frac{\nu}{v}\right)^3 \Phi_1(\vartheta/\nu)\, d\nu, \tag{180}$$

worin Φ_1 eine neue Beziehung ist, also auch bei erneuter Einführung des von der Strahlung erfüllten Volumen V

$$E = V\varepsilon' = \int \frac{V}{\lambda^3} \Phi_1(\vartheta/\nu)\, d\nu.$$

Den Schwingungszahlen zwischen ν und $\nu + d\nu$ entspricht somit innerhalb V die Energie

$$E_\nu d\nu = \frac{V}{\lambda^3} \Phi_1(\vartheta/\nu)\, d\nu; \tag{181}$$

dabei stellt V/λ^3 die Anzahl der Würfel von der Seite λ innerhalb V dar, und

$$\varepsilon_\nu = E_\nu \lambda^3/V = \Phi_1(\vartheta/\nu) \tag{182}$$

ist somit der auf einen solchen Würfel entfallende Energiebetrag, dividiert durch $d\nu$; daß diese Größe laut Formel (182) durch eine Funktion von ϑ/ν allein gegeben wird, stellt eine zweite Fassung des Wienschen Satzes dar.

---

[1]) W. Wien l. c.

§ 121. Das Plancksche Mischungsgesetz für die schwarze Hohlraumstrahlung.

Mit vorstehendem ist erschöpft, was sich bezüglich des Mischungsverhältnisses der schwarzen Hohlraumstrahlung hat aus rein thermodynamischen Überlegungen folgern lassen. Zu einem vollständigen Gesetz für die der Wellenlänge λ zugehörige Energiedichte ψ_λ ist zuerst W. Wien auf Grund bestimmter und ziemlich einfacher Hypothesen über die Strahlung eines Gases gelangt; aber seine Formel, die sich innerhalb des Bereiches des sichtbaren Spektrum bemerkenswert an die Beobachtung anschließt, weicht von derselben im Ultraroten so systematisch ab, daß man sie als ungenügend bezeichnen muß.

Durch eine sehr merkwürdige Kombination von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen mit der Theorie der Emission von Schwingungen durch elektrische Resonatoren hat M. Planck[1]) eine Formel gewonnen, die die Erfahrung in dem ganzen untersuchten Bereich befriedigend wiedergibt; dieselbe lautet bei Einführung zweier Konstanten a und b

$$\psi_\lambda = \frac{a}{\lambda^5 (e^{b/\lambda\vartheta} - 1)}. \tag{183}$$

Für kleine $\lambda\vartheta$ kann in der Klammer des Nenners das zweite Glied neben dem ersten vernachlässigt werden, wodurch dann der früher von Wien gegebene Ausdruck für ψ_λ resultiert.

Um aus (183) die gesamte Energiedichte ε' nach (178) zu berechnen, führt man passend wieder die Schwingungsfrequenz $\nu = v/\lambda$ — unter v die Lichtgeschwindigkeit verstanden — statt λ als Variable ein und erhält, indem man $b = c v$, also $b/\lambda\vartheta = c\nu/\vartheta$ und $d\lambda = -v\,d\nu/\nu^2$ setzt,

$$\varepsilon' = \int_0^\infty \chi_\nu \, d\nu \quad \text{wobei} \quad \chi_\nu = \frac{a\nu^3}{v^4 (e^{c\nu/\vartheta} - 1)}, \tag{184}$$

oder bei Entwicklung und gliedweiser Integration

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{a}{v^4} \int_0^\infty \nu^3 d\nu \left(e^{-c\nu/\vartheta} + e^{-2c\nu/\vartheta} + e^{-3c\nu/\vartheta} + \dots \right) \\ &= 6a \left(\frac{\vartheta}{cv}\right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) = 7{,}01 \cdot a \left(\frac{\vartheta}{cv}\right)^4. \end{aligned} \tag{185}$$

[1]) Planck, Ann. d. Physik, Bd. 4, S. 551, 1901.

Die Vergleichung mit (161), d. h. mit dem Ansatz $\varepsilon' = k\vartheta^4$, ergibt den Zusammenhang

$$k = 7{,}01 \cdot a/(cv)^4. \tag{186}$$

Zugleich folgt für die Wellenlänge λ_m, die dem Maximum der Energiedichte ψ entspricht, die Beziehung

$$\left(1 - \frac{b}{5\lambda_m \vartheta}\right) e^{b/\lambda_m \vartheta} = 1\,, \tag{187}$$

— eine transzendente Gleichung, die $b = 4{,}965 \cdot \lambda_m \vartheta$ liefert.

Bei beobachtetem $\lambda_m \vartheta$ läßt sich hieraus $b = cv$ berechnen, und bei beobachtetem k auch a bestimmen. Auf die Messungen, welche b und k liefern, gehen wir weiter unten ein.

Die Formel (183) zeigt, daß man der partiellen Energiedichte ψ_λ für gegebenes λ alle möglichen Werte geben kann, wenn man nur die Temperatur ϑ angemessen wählt. Man kann also auch nach dem in § 118 erörterten Verfahren mit Hilfe beliebig temperierter Hohlräume jede beliebige gemischte Strahlung in einem rings von Spiegeln begrenzten Raum erzeugen. Einer solchen Strahlung kann man dann ersichtlich keine einheitliche Temperatur beilegen, aber es ist angängig und vorteilhaft, jedem einfarbigen Anteil diejenige Temperatur beizulegen, welche die schwarze Hohlraumstrahlung besaß, aus der jener Anteil entnommen ist. Freilich entsteht durch eine solche Erweiterung des Temperaturbegriffes ein Widerspruch mit der fundamentalen Festsetzung in Bd. I, § 1, wonach Körper, die in einer adiathermanen Umhüllung vereinigt sind, im thermischen Gleichgewicht die gleiche Temperatur annehmen, der nur durch die Begrenzung jener Festsetzung, resp. durch Zulassung eines ausnahmsweisen metastabilen Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen innerhalb absolut spiegelnder Wände aufgehoben werden kann.

§ 122. Strahlungsdichte und Emissionsvermögen.

Die vorstehenden Überlegungen beziehen sich im wesentlichen nur auf die bei einer Strahlung eintretenden räumlichen Zustände und ziehen nur beiläufig den Strahlungsvorgang selbst heran; insbesondere ist die Intensität der Strahlung ganz außer Betracht geblieben. Diese Intensität

wird gemessen durch die Energie, die während der Zeiteinheit durch eine zur Strahlungsrichtung normale Flächeneinheit hindurchtransportiert wird, und läßt sich für einen in allen Richtungen gleichmäßig durchstrahlten Raum aus der (räumlichen) Energiedichte folgendermaßen berechnen.

Es sei ein Flächenelement do innerhalb des durchstrahlten Raumes betrachtet; da die ganze in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit tretende Energie jedenfalls endlich ist, so muß die eine Flächeneinheit in einer bestimmten Richtung durchsetzende Energie verschwindend klein sein. Die ganze Energieströmung für einen Komplex von Richtungen, die eine Kegelöffnung $d\omega$ erfüllen, ist jedenfalls dem Produkt aus $d\omega$ in den durchströmten Querschnitt, d. h. in die Größe der Projektion von do auf die Normale zur Strömungsrichtung proportional; bezeichnet β den Winkel zwischen der Achse von $d\omega$ und der Normale auf do, so setzen wir demgemäß diese Strömung gleich $i \cos\beta \, do \, d\omega$. Die Gesamtströmung von der negativen zur positiven Seite der Normale, d. h. die Emission von do ergibt sich hieraus zu

$$e\,do = i\,do \int \cos\beta\, d\omega\,,$$

das Integral über die Halbkugel vom Radius Eins genommen; dies liefert

$$e\,do = \pi i\,do\,, \tag{188}$$

und das gleiche Quantum tritt von der positiven zur negativen Seite durch do.

$i\,d\omega$ stellt nach obigem die Stromdichte der Energie für Richtungen innerhalb $d\omega$ dar; bezeichnet nun v wieder die Strömungs- (d. h. die Licht-) Geschwindigkeit, so gibt $i\,d\omega/v$ die Dichte der in Richtungen innerhalb $d\omega$ strömenden Energie. Die Summe dieser Dichten für alle möglichen Richtungen, d. h.

$$\frac{4\pi i}{v} = \varepsilon'\,, \tag{189}$$

ist dann die effektiv unter den vorausgesetzten Umständen in der Volumeneinheit enthaltene Dichte.

Diese Formel liefert den gewünschten Zusammenhang der früher betrachteten Energiedichte ε' mit der Strahlungsdichte i und auch mit der sogenannten Emission e der

Flächeneinheit, die nach (188) gegeben ist durch

$$e = \pi i. \tag{190}$$

Die Größen e und i beziehen sich nach dem eingangs Gesagten auf die innerhalb eines beliebig gleichförmig durchstrahlten Raumes gelegene Flächeneinheit, also z. B. auch auf die einfarbige Strahlung in einem rings von vollkommenen Spiegeln begrenzten Hohlraum. Die Beziehungen gewinnen eine besondere Bedeutung für die schwarze Hohlraumstrahlung, und zwar für ein vollkommen schwarzes Flächenelement der Wand. Nach der Definition eines schwarzen Körpers in § 116 besteht hier die gesamte Strahlung aus emittierter (austretender) und absorbierter (einfallender), — reflektierte Strahlung fehlt. Die durch Kombination von (189) und (190) resultierende Formel

$$e = \tfrac{1}{4} v \varepsilon' \tag{191}$$

gibt hiernach bei Benutzung der Größe ε' aus den früheren Paragraphen die von einem vollkommen schwarzen Körper pro Zeit- und Flächeneinheit ausgesandte Energie — sein Emissionsvermögen nach der Bezeichnung von Kirchhoff[1]) — an und ist nach (161) durch die Beziehung (wo k' eine neue Bezeichnung ist), mit der Temperatur verknüpft. —

$$e = \tfrac{1}{4} v k \vartheta^4 = k' \vartheta^4, \tag{192}$$

Im vorstehenden haben wir die Gesamtstrahlung innerhalb des Hohlraumes verfolgt; man kann aber offenbar die angestellten Überlegungen ebensowohl an jeden einfarbigen Bestandteil anknüpfen, dessen Strahlungsintensität dann beliebig durch $i_\lambda\, d\lambda$ oder $j_\nu\, d\nu$ dargestellt werden kann, während die Emission $e_\lambda\, d\lambda$ oder $f_\nu\, d\nu$ geschrieben werden möge. Es gelten dann die mit (189) und (190) korrespondierenden Beziehungen

$$\left\{\begin{aligned} \frac{4\pi i_\lambda}{v} &= \psi_\lambda, \quad e_\lambda = \pi i_\lambda, \\ \frac{4\pi j_\nu}{v} &= \chi_\nu, \quad f_\nu = \pi j_\nu, \end{aligned}\right. \tag{193}$$

und an Stelle von (178) tritt

---

1) Kirchhoff, Berl. Ber. Dez. 1859.

(194) $$e = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda = \int_0^\infty f_\nu d\nu,$$

wobei

(195) $$e_\lambda = \frac{va}{4\lambda^5 (e^{b/\lambda\vartheta} - 1)}, \quad f_\nu = \frac{a\nu^3}{4 v^3 (e^{c\nu/\vartheta} - 1)}.$$

Die Gesamtstrahlung von einem Flächenelement o nach einem zweiten q, die beide normal zur Verbindungslinie r stehen, ist nach S. 357 gegeben durch

$$I = ioq/r^2 = eoq/\pi r^2 = k'oq\vartheta^4/\pi r^2;$$

analoge Beziehungen gelten für einfarbige Teilstrahlungen. —

Über die Erweiterung des Begriffes der Temperatur, der gestattet, jedem irgendwie gerichteten Anteil einer Strahlung beliebiger Periode eine eigne Temperatur beizulegen, ist am Ende des vorigen Paragraphen gesprochen worden. Hier mag nur noch hervorgehoben werden, daß nach den dabei aufgestellten Grundsätzen die Temperatur in einer divergenten Strahlung mit dem Wege ab-, in einer konvergenten zunimmt. Denn die zusammengedrängte, also stärkere Strahlung würde in einem Hohlraum nur bei erhöhter Temperatur der Wände bestehen können.

Wir haben uns bisher, abgesehen von der Wellenlänge, um die Natur der gestrahlten Schwingungen nicht gekümmert; es mag hier abschließend bemerkt werden, daß man in großer Annäherung diese Schwingungen als in ebenen Wellen normal zur Strahlungsrichtung von der am Ende von § 115 beschriebenen Art fortschreitend, somit also normal zur Fortpflanzungsrichtung stattfindend ansehen kann.

§ 123. Strahlungsgleichgewicht zwischen verschiedenen durchsichtigen Medien.

Eine Erweiterung der vorstehend verwendeten Betrachtungsweise gestattet einen wichtigen Satz über das Gleichgewicht irgend einer Strahlung zwischen zwei von ihr erfüllten absolut durchsichtigen Körpern von verschiedenen Lichtgeschwindigkeiten abzuleiten. Wir denken uns dazu etwa in der früher (§ 118) erörterten Weise irgend eine einfarbige Strahlung in einen Hohlraum mit spiegelnden Wänden eingeleitet, der zum Teil leer, resp. lufterfüllt, zum Teil von

einem anderen durchsichtigen Körper eingenommen ist. Da der absolut durchsichtige Körper nicht strahlt, so bleibt in diesem Hohlraum die einfarbige Strahlung erhalten.

Wir betrachten (Fig. 43) einen Elementarstrahlenkegel, der von irgend einem Punkt des Medium (1) nach einem Element der Grenzfläche (1, 2) führt und dort reflektiert wird; daneben einen Strahlenkegel, der im Medium (2) auf die Grenze auffällt und nach Brechung in derselben sich genau innerhalb des oben reflektierten Kegels in das erste Medium fortpflanzt. Wir wählen den Querschnitt des Kegels rechteckig, und zwar mag die Einfallsebene einer Seite parallel liegen und durch den Mittelpunkt des Rechteckes gehen. Die Kegelöffnungen im 1. und im 2. Medium seien resp. $d\omega_1$ und $d\omega_2$. Da die Strahlung in dem Hohlraum keine Vorzugsrichtungen hat, so muß sie im Medium (1) in dem einfallenden und im reflektierten Kegel die gleiche sein; d. h., wenn ϱ die Schwächung der Energieströmung bei der Reflexion in (1) an (2) und δ die Schwächung beim Hindurchtritt von (2) nach (1) bezeichnet, so muß nach S. 357 gelten, wenn jetzt $j\,d\nu$ die Strahlungsintensität für Schwingungszahlen zwischen ν und $\nu + d\nu$ bezeichnet,

$$j_1\,d\omega_1 = j_1\,\varrho\,d\omega_1 + j_2\,\delta\,d\omega_2\,. \tag{196}$$

Eine einfache geometrische Überlegung unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes $\sin\varphi_1/\sin\varphi_2 = v_1/v_2$ ergibt nun

$$\frac{\cos\varphi_1\,d\omega_1}{v_1^2} = \frac{\cos\varphi_2\,d\omega_2}{v_2^2}\,, \tag{197}$$

wobei φ_1 und φ_2 die Winkel der Kegelachsen gegen das Einfallslot im ersten und im zweiten Medium bezeichnen. Bezüglich der Koeffizienten ϱ und δ, deren Bestimmung ein Problem der Optik resp. Elektrodynamik ist, muß es genügen, hier anzugeben, daß sich für jede Art von auffallender Schwingung die Beziehung herausstellt

$$(1 - \varrho)\cos\varphi_2 = \delta\cos\varphi_1\,; \tag{198}$$

solange gewöhnliche Reflexion stattfindet, ist dabei $\varrho < 1$, bei der totalen Reflexion ist $\varrho = 1$, $\delta = 0$. Die Kombination dieser Formeln mit (196) liefert die Beziehung

$$j_1 v_1^2 = j_2 v_2^2\,;$$

und die Heranziehung von (193[8]) ergibt

$$\chi_1 v_1^3 = \chi_2 v_2^3 \quad \text{resp.} \quad \chi_1 \lambda_1^3 = \chi_2 \lambda_2^3, \tag{199}$$

d. h., wenn eine beliebige einfarbige Strahlung in mehreren absolut durchsichtigen Körpern im Gleichgewicht ist, so enthält in letzteren jeder Würfel mit der Wellenlänge als Kante die gleiche Energie χ; zugleich ist in den verschiedenen Körpern die Strahlungsdichte dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit indirekt proportional.

Kombiniert man die Formel (199[1]) mit dem Planckschen Gesetz (184) für die Energiedichte $\chi_\nu d\nu_\nu$ eines einfarbigen Bestandteiles der schwarzen Hohlraumstrahlung, so erkennt man, daß von den in χ_ν auftretenden Parametern c und a der erste eine universelle Konstante, der zweite durch das Produkt einer solchen in die dem Medium eigene Lichtgeschwindigkeit v dargestellt sein muß. Setzen wir (wie oben $b = cv$) $a = c'v$, so nimmt χ_ν die Form an

$$\chi_\nu = \left(\frac{\nu}{v}\right)^3 \frac{c'}{e^{c\nu/\vartheta} - 1}, \tag{200}$$

Fig. 43.

wobei c und c' universell sind.

Abschließend mag daran erinnert werden, daß die Betrachtungen dieses Paragraphen die Existenz von Medien voraussetzen, die absolut durchsichtig sind, aber gleichwohl das Licht mit einer Geschwindigkeit fortpflanzen, die von der im leeren Raum stattfindenden abweicht, und daß keine Beobachtung auf die Existenz solcher Medien hinweist. Die erhaltenen Gesetze beziehen sich also auf einen idealen Grenzfall.

§ 124. Beobachtungen über schwarze Strahlung.

Die durch (192) ausgedrückte Proportionalität des Emissionsvermögens mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur hatte Stefan[1]) nach gewissen, auf begrenzte Temperaturen bezüglichen Beobachtungen als für alle Körper

---

[1]) Stefan, Wien. Ber. Bd. 79 (2), S. 391, 1879.

geltend angenommen. Genauere Messungen haben sie in Übereinstimmung mit der Theorie nur für schwarze Körper bestätigt.

Bei den meisten dieser Beobachtungen war gemäß S. 343 der strahlende schwarze Körper durch eine Öffnung gebildet, mittelst deren ein rings von gleichtemperierten Wänden umschlossener Hohlraum H mit dem Außenraum korrespondierte; zur Messung der ausgestrahlten Energie wurde eine Thermokette oder ein Bolometer (s. Bd. I, § 4) benutzt, die selber geschwärzt waren, um die auffallende Energie wenigstens angenähert vollständig zu absorbieren.

Der Meßkörper M befand sich in einem Hohlraum, dessen Wände gleichfalls nahezu vollständig absorbierten und dem Meßkörper so nahe gleichtemperiert waren, daß der mit ihnen stattfindende Wärmeaustausch ignoriert werden konnte; eine Öffnung ließ die Strahlung des Hohlkörpers H auf M fallen und auch die Strahlung von M nach H austreten. Bezeichnet q den Querschnitt des Meßkörpers, o die Öffnung des Hohlraumes H, r den Abstand beider, und sind ϑ_1, ϑ_0 die beiderseitigen Temperaturen, so ist der Energiezuwachs E' in M pro Zeiteinheit infolge der wechselseitigen Strahlung nach (195) gleich $k' q o (\vartheta_1^4 - \vartheta_0^4)/\pi r^2$. Temperaturgleichgewicht findet statt, wenn dieser Betrag dem Verlust durch Ableitung gleich war; ist letzterer der Temperaturänderung des Meßkörpers τ proportional, so wird τ auch mit E' proportional sein.

Die Proportionalität von E' mit $\vartheta^4 - \vartheta_0^4$ ist durch derartige bolometrische Messungen von Lummer und Pringsheim[1]) zwischen den absoluten Temperaturen 373^0 und 1530^0 sehr vollständig bestätigt worden; damit ist denn auch die Grundformel (192) im gleichen Umfange bewiesen.

Um die Konstante k' des Gesetzes in absolutem Maße zu finden, bestimmte Kurlbaum[2]), ein wie starker elektrischer Strom durch das Bolometer zu senden wäre, um durch erzeugte Joule-Wärme (nach § 108) die Temperatur des Bolometers um den gleichen Betrag zu steigern, wie zuvor durch die schwarze Strahlung geschehen war. Die in Wärme umgesetzte elektrische Energie war in diesem Falle

[1]) Lummer und Pringsheim, Wied. Ann. Bd. 43, S. 375, 1897; Ann. d. Phys. Bd. 3, S. 159, 1900.

[2]) Kurlbaum, Wied. Ann. Bd. 65, S. 746, 1898.

gleich der zugestrahlten. Er fand k' gleich $5{,}36 \cdot 10^{-5}$ absoluten Einheiten, oder $1{,}28 \cdot 10^{-12}$ Kalorien.

Wenn die Sonne schwarze Strahlung aussendete, so würde auf eine Fläche q auf der Erdoberfläche pro Minute die Energie

$$60k'(\vartheta_1^4 - \vartheta_0^4)qR^2/r^2$$

fallen, unter ϑ_1 die Temperatur der Sonne, unter ϑ_0 die der Erde, unter R den Radius, unter r den Abstand der Sonne verstanden. Berücksichtigt man den Bd. I, § 49 angegebenen Wert der Einstrahlung auf 1 cm², der nach der Beobachtung 2,5 Kalorien beträgt, und benutzt, daß bei der Sonne $R/r = 0{,}00465$ ist, so erhält man ϑ_1 etwa gleich 5860°, wobei ϑ_0 ohne merklichen Einfluß ist.

Da die Konstante $k = 4k'/v$ ist, so ergibt sich für diese der Wert $7{,}14 \cdot 10^{-15}$ in absoluten Einheiten.

Um die Abhängigkeit der schwarzen Strahlung von der Wellenlänge zu untersuchen, mußte diese Strahlung durch ein Flußspatprisma, das in weitem Bereich Wärmestrahlen nicht merklich absorbiert, spektral zerlegt werden. Fig. 44 gibt eine Anschauung von dem durch Lummer und Pringsheim[1]) erhaltenen Verlauf von ψ_λ in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wellenlänge λ, die in 0,001 mm = 1 μ als Einheit aufgetragen ist; die absoluten Strahlungstemperaturen sind den betreffenden Kurven beigesetzt. Aus der nachstehenden Tabelle erkennt man den Zusammenhang zwischen absoluter Temperatur ϑ, Wellenlänge maximaler Emission λ_m, maximaler Emission e_m; die Produkte $\lambda_m\vartheta$ und $e_m\vartheta^{-5}$ finden sich gemäß den Sätzen auf S. 354 merklich konstant.

ϑ	λ_m	e_m	$\lambda_m\vartheta$	$e_m\vartheta^{-5} \cdot 10^{17}$
621	4,53	2,03	2814	2190
723	4,08	5,28	2950	2166
909	3,28	13,66	2980	2208
999	2,96	21,50	2956	2166
1095	2,71	34,0	2966	2164
1259	2,35	68,8	2959	2176
1460	2,04	145,0	2979	2184
1646	1,78	270,6	2928	2246.

[1]) Lummer und Pringsheim, Verh. d. d. phys. Ges. Bd. 1, S. 23 und 215, 1899. (Tabelle und Figur, in denen die Werte ϑ ein wenig differieren sind aus den Rapports usw. T. 2, S. 82 und 83 entnommen.)

Der mittlere Wert von $\lambda_m \vartheta$, nämlich 2940, oder bei Einführung von *cm* statt μ, 0,294, liefert nach dem zu (187) Gesagten für den Parameter b den Wert

$$b = 4{,}965 \cdot \lambda_m \vartheta = 4{,}965 \cdot 0{,}294 = 1{,}46\,,$$

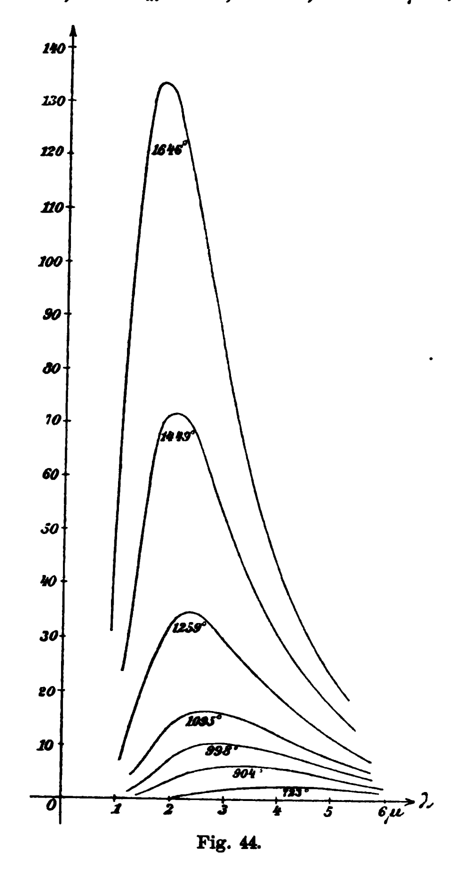


Fig. 44.

während die universelle Konstante

$$c = b/v = 4{,}87 \cdot 10^{-11}$$

wird. Aus diesem Wert und aus $k = 7{,}14 \cdot 10^{-15}$ folgt gemäß (186)

$$a = 1{,}91 \cdot 10^{-17}$$

und die universelle Konstante

$$c' = a/v = 0{,}637 \cdot 10^{-27}.$$

Wir haben oben aus der Intensität der Gesamtstrahlung der Sonne die Temperatur berechnet, welche letztere haben müßte, wenn sie schwarze Strahlung aussendete, also vollkommen absorbierte. Man kann dieselbe Größe unter derselben Annahme aus dem obigen Wert von $\lambda_m \vartheta$ berechnen, der ja universelle Gültigkeit hat. Da ein Maximum der Sonnenstrahlung etwa bei $\lambda = 0{,}5\ \mu$ liegt, so ergibt sich auf diesem Wege für die Sonnentemperatur der Wert 5880°, der mit dem S. 363 erhaltenen auffallend übereinstimmt.

§ 125. Der Kirchhoffsche Satz.

Die Überlegungen der vorstehenden Abschnitte setzten die Emission schwarzer Körper oder davon abgezweigte einfarbige Strahlung voraus; über die Emission anderer Körper, wie z. B. der technisch so wichtigen Metalle, lehren sie direkt nichts. Hier bezeichnet im wesentlichen der bekannte Kirchhoffsche Satz über die Konstanz des Quotienten aus Emissions- und Absorptionsvermögen die Grenze des mit Hilfe thermodynamischer Prinzipien Erreichten. Daß dieser Satz hier als Endglied der Entwicklung erscheint, während er geschichtlich am Anfang steht, beruht darauf, daß wir, um möglichst engen Anschluß an die allgemeine Thermodynamik zu gewinnen, von skalaren, resp. räumlichen Zuständen, also von der ungerichteten schwarzen Hohlraumstrahlung ausgingen und bei der Behandlung gerichteter Vorgänge vom Speziellen zum Allgemeinen fortschritten.

Wir wollen demgemäß auch den Kirchhoffschen Satz zunächst in zwei speziellen, aber für die Anwendung ganz besonders in Betracht kommenden Fällen ableiten, in denen die Verhältnisse am einfachsten liegen.

Die Grundlage bildet jederzeit der in § 117 bewiesene Satz, daß die schwarze Hohlraumstrahlung weder im ganzen, noch bezüglich eines Anteiles von bestimmter Farbe oder bestimmter Schwingungsart ausgezeichnete Richtungen besitzt. Ein Flächenelement *do* in dem Hohlraum empfängt demgemäß in jeder Richtung von jeder Farbe und

jeder Schwingungsart ebensoviel Energie, als von ihm in der entgegengesetzten Richtung ausgeht. Bildet das Flächenelement einen Teil der Grenze des Hohlraumes gegen eine strahlende (aber nicht vollkommen schwarze) Wand, und bezeichnet i_i die einfallende, i_a die ausgesandte Strahlendichte für irgend eine Richtung, Farbe, Schwingungsart und Temperatur, so muß jedenfalls $i_i = i_a$ sein. Im Grunde ist dies bereits eine und vielleicht die einfachste Fassung des Kirchhoffschen Satzes.

Absorbiert nun erstens das Material der Wand so stark, daß die ganze Ausstrahlung von einer unmerklich dicken Oberflächenschicht ausgeht, so kommen durch die Wand hindurchtretende, etwa von der vollkommen reflektierenden äußeren Schutzhülle zurückgeworfene Strahlen nicht in Betracht; die ausgehenden sind nur emittierte und reflektierte, es kann also $i_a = i_e + i_r$ gesetzt werden. Rührt nun, was unten eingehender erörtert werden soll, i_r von der einfallenden Intensität i_i derselben Schwingungsart her, so ist $i_i - i_r$ die in der Wand absorbierte Strahlung und kann als mit i_i proportional gleich $i_i a$ gesetzt werden, wobei $0 < a < 1$ ist. Es resultiert dann

$$i_e = i_i a, \tag{201}$$

wobei nun i_i sich auf die schwarze Hohlraumstrahlung bezieht, somit eine universelle Funktion der Farbe und Temperatur ist.

Bei Körpern, die Strahlung durch merkliche Dicken hindurchlassen, betrachtet man zweitens am einfachsten eine planparallele Platte von gegen die Dicke sehr großer Ausdehnung und benutzt, daß deren beide Seiten innerhalb des Hohlraumes gleiche Strahlungsintensitäten empfangen. Die von einer Seite ausgehende Strahlung besteht hier aus drei Teilen, der emittierten, reflektierten und durchgelassenen, so daß $i_a = i_e + i_r + i_d$ ist. Rührt auch jetzt i_r und i_d von der einfallenden Intensität derselben Schwingungsart her, so stellt wieder $i_i - i_r - i_d$ die absorbierte Strahlung dar und kann gleich $i_i a$ gesetzt werden; in diesem Falle resultiert wieder die Gleichung (201).

Was die verschiedenen „Schwingungsarten" und die darauf beruhende Einschränkung angeht, auf die oben Bezug genommen ist, so bedarf dieser Punkt einer etwas eingehen-

deren Erläuterung. Jede Schwingung, die sich in einem isotropen Medium, also insbesondere im leeren Raum und in Wellen, die (wie hier) als ebene homogene angesehen werden können, fortpflanzt, läßt sich in zwei zueinander normale, geradlinige Komponenten zerlegen; bei Reflexion und Brechung an isotropen Medien pflanzen sich die normal und die parallel zur Einfallsebene schwingenden Komponenten unabhängig voneinander fort; auf sie lassen sich dann die obigen Betrachtungen ohne weiteres anwenden. Gleiches gilt von doppelbrechenden Körpern, wenn in ihnen die Schwingungen parallel und normal zur Einfallsebene liegen. Dabei folgt aus der lineären Form der Grenzbedingungen die Proportionalität der reflektierten und gebrochenen mit der einfallenden Strahlungsintensität, die bereits oben benutzt ist.

In allen diesen Fällen ist die Gleichung (201) gültig und sagt aus, daß für die Komponenten parallel oder normal zur Einfallsebene die in beliebiger Richtung emittierte Energie, dividiert durch das Absorptionsvermögen für dieselben Schwingungen gleich der Strahlungsintensität einer dieser beiden, unter sich gleichen Komponenten der schwarzen Hohlraumstrahlung ist, also allein von der Temperatur und der Farbe abhängt.

In anderen Fällen muß man, um i_r und i_d mit i_i in Beziehung zu setzen, die Schwingungsarten anders definieren. Es genügt hier, als Beispiel eine Platte eines aktiven isotropen Körpers und eine normal einfallende Strahlung heranzuziehen. In der Platte pflanzen sich zwei zirkulare Schwingungen von entgegengesetzten Rotationsrichtungen fort, was bekanntlich bewirkt, daß eine lineäre Schwingung beim Durchgang gedreht wird. Hier würde die oben erörterte Betrachtungsweise, welche zwei zueinander normale lineäre Komponenten benutzte, nicht angängig sein; da man aber jede transversale Schwingung in zwei entgegengesetzt rotierende zirkulare zerlegen kann, so darf man solche Komponenten auch außerhalb der Platte der Betrachtung unterwerfen; ihre Intensität ist bei der schwarzen Hohlraumstrahlung der von lineären Komponenten gleich.

Wir wollen den Fall der normalen Strahlung einer ebenen aktiven Platte noch etwas weiter verfolgen, um zu zeigen, daß man bei schlichter Verallgemeinerung der Formel

(201) zu falschen Resultaten kommen kann. Eine einfallende links oder rechts rotierende Welle liefert eine ebensolche durch die Platte tretende, aber eine reflektierte von entgegengesetztem Rotationssinn. Wir können dabei setzen, indem wir die Schwächungskoeffizienten der Reflexion und des Durchganges mit r und d bezeichnen, zugleich auch den Rotationssinn durch die Indizes ϱ und δ andeuten,

$$i_{r\varrho} = i_{i\delta} r_\delta, \quad i_{r\delta} = i_{i\varrho} r_\varrho, \quad i_{d\varrho} = i_{i\varrho} d_\varrho, \quad i_{d\delta} = i_{i\delta} d_\delta,$$

und an Stelle der Gleichung $i_i = i_e + i_r + i_d$ treten hier bei Berücksichtigung von $i_{i\varrho} = i_{i\delta} = i_i$ die beiden

$$i_{e\varrho} = i_i(1 - r_\delta - d_\varrho), \quad i_{e\delta} = i_i(1 - r_\varrho - d_\delta).$$

Nun sind im allgemeinen bei absorbierenden aktiven Körpern die Schwächungskoeffizienten r_δ und r_ϱ einander nicht gleich, und hier stellen somit die Faktoren von i_i nicht die Absorptionsvermögen für die rechts und links rotierenden Wellen dar, die Gleichung (201) ist also in dem betrachteten Falle für die einzelne zirkulare Komponente nicht gültig. Dagegen erhält sie auch für den betrachteten aktiven Körper Gültigkeit, wenn man die ganze Strahlung einer bestimmten Farbe, also die Summe $i_{e\varrho} + i_{e\delta}$ in Betracht zieht, und Analoges wird in allen ähnlichen Fällen gelten. —

Von der auf diese Gesamtstrahlung für eine Richtung und Wellenlänge bezogenen Formel (201) kann man leicht zu den Gesamtemissionen übergehen; man hat nur nach § 122 zu bilden

$$i_e \cos\beta \, d\omega = i_i a \cos\beta \, d\omega$$

und in bezug auf die Kegelöffnung $d\omega$ über die Halbkugel zu summieren. Dabei ist nach (190) i_i konstant gleich e/π, unter e das Emissionsvermögen des schwarzen Körpers verstanden; $\int i_e \cos\beta \, d\omega = E$ stellt das Emissionsvermögen der betrachteten Fläche oder Platte dar, $(1/\pi)\int a \cos\beta \, d\omega = A$ wird als ihr Absorptionsvermögen bezeichnet. So resultiert dann die geläufige Form des Kirchhoffschen Satzes

$$E = eA, \tag{202}$$

welche das Verhältnis des Emissions- und Absorp-

tionsvermögens gleich dem allein von der Temperatur und der Farbe abhängenden Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers bestimmt. Eine Spezialisierung dieser Formel für einzelne Schwingungszustände ist ersichtlich nicht möglich.

Es ist klar, daß auch bei beliebig gestalteten homogenen und inhomogenen, isotropen und kristallinischen Körpern die Anwendung des im Eingang dieses Paragraphen aufgestellten Prinzips auf die Strahlung von und zu der gesamten Oberfläche ein mit (202) konformes Resultat abzuleiten gestattet. In der Tat ist ja auch hier die ganze ausgestrahlte Energie zusammengesetzt aus der eigentlichen Emission und dem von der Einstrahlung (nach Abzug des absorbierten Teiles) durch Reflexion und Brechung wieder austretenden Anteil, der nach der linearen Form der elektromagnetischen Formeln der eingestrahlten Energie proportional sein muß. Und da die Ausstrahlung durch die Einstrahlung kompensiert werden muß, so gelangt man zu einer Beziehung von der Form (202) zurück. Aber weder das Emissions-, noch das Absorptionsvermögen sind in diesem Falle der Substanz individuell, und aus der allseitigen eine Folgerung für eine irgendwie begrenzte Strahlung zu ziehen, ist kaum möglich.

Die Anwendungen und experimentellen Bestätigungen der Sätze (201) und (202) liegen hauptsächlich auf optischem Gebiete und können daher hier nicht ausführlicher erörtert werden. Überdies ist bei den meisten Anwendungen bisher nicht sicher zu stellen, ob dabei wirklich die Voraussetzungen der Theorie vollständig erfüllt sind.

Der oben mitgeteilte Beweis der Sätze benutzt (wie alle anderen, nur in Nebendingen abweichenden) jedenfalls die zwei Voraussetzungen, daß es sich nur um reine Temperaturstrahlung und nur um Körper von gleicher Temperatur handelt.

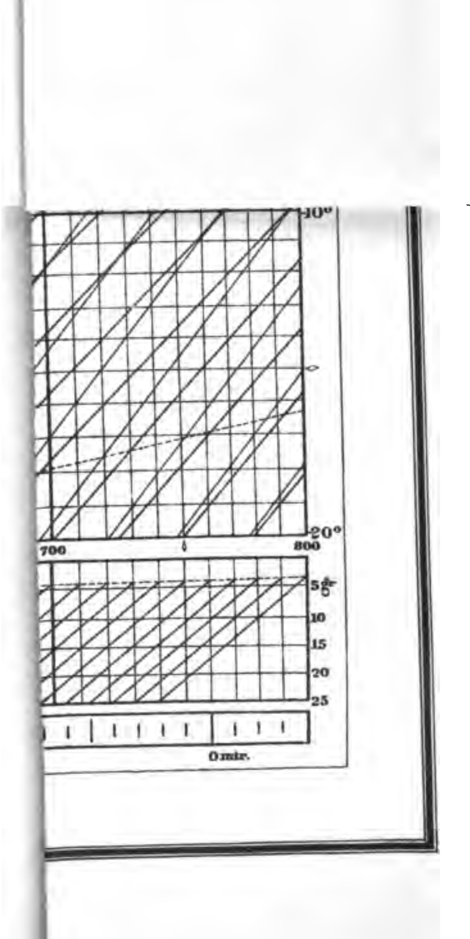
Die zweite erscheint unwesentlich, da nach der linearen Form der Differentialgleichungen der Elektrodynamik die Vorgänge der Reflexion, Brechung und Absorption von der Intensität der Strahlung, die nach S. 358 mit deren Temperatur direkt zusammenhängt, unabhängig verlaufen.

Ganz wesentlich ist aber die erste Voraussetzung, und es hat sich z. B. in dem hochwichtigen Fall der Strahlung

von glühenden Metalldämpfen nachweisen lassen[1]), daß der Vorgang kein rein thermischer ist. Wenn dabei nun in auffallender Weise (auch wenn der Metalldampf sich in einem Magnetfeld befindet und dadurch aktiv wird) das Kirchhoffsche Gesetz der Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen bestätigt wird, so weist dies darauf hin, daß es möglich sein muß, einen ihm analogen Satz auf noch allgemeinerer Grundlage abzuleiten, sei es nun, daß es genügt, wenn ein Teil der Strahlung Temperaturstrahlung ist, sei es, daß dem Satz noch irgend welche andere Strahlungsarten folgen. Hier liegen noch Probleme für die Zukunft vor.

---

[1]) Pringsheim, Wied. Ann. Bd. 45, S. 428, 1892; Bd. 49, S. 347, 1893.



10°
20°
700
800
5gr
10
15
20
25
0 mir.